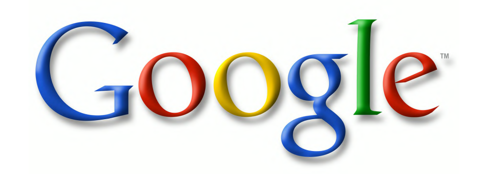
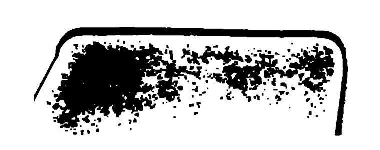










JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1863.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ACHT UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des acht und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.



Zweites Heft.

Drittes Heft.



Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber Substitution von Metallen in deren Sauerstoffsalzen durch elektronegative Körper.

Unter dem in der Ueberschrift angedeuteten Gesichtspunkte theilt Schützenberger das Resultat einer Versuchsreihe mit, in welcher er die Salze einiger organischer Säuren, namentlich der Essigsäure, derartig zersetzte, dass der empirischen Zusammensetzung nach an die Stelle des Metalls im Salze entweder Chlor, oder Jod, oder Brom, oder Cyan eingetreten war. Diese Zersetzung bewerkstelligte er meistens mittelst der Chlorüre der Halogene, beim Cyan mittelst Jodcyans. Die schematische Vorstellung des Verf. beim Beginn seiner Versuche lässt sich beispielsweise durch die Formel

$$\underset{\text{essigs. Natron}}{C_4H_3NaO_4} + JCl = NaCl + \underset{\text{essigs. Jod}}{C_4H_3JO_4}$$

veranschaulichen. So einfach aber scheint die Reaction nie zu verlaufen. und da er dem wirklichen Endproduct eine in Multipeln ausgedrückte Formel erthielt, welche natürlich auch eine andere Anordnung der Elementarbestandtheile anzunehmen gestattet, so wollen wir hier, ohne dadurch dem Verf. in seiner Ansicht beizustimmen, seine Formeln wiedergeben, wie er sie aufgestellt hat.

Den Ausgangspunkt der Experimente bildete (*Compt. rend. t. LII, p.* 135) die Einwirkung der *wasserfreien Essigsäure auf wasserfreie unterchlorige Säure*. Beide wurden im Verhältniss gleicher Aequivalente in sehr niedriger Tem-

peratur zusammengebracht, wobei sie eine rothe Mischu
darstellen, die sich bald ohne besondere Erscheinung e
färbte. Ein Ueberschuss unterchloriger Säure liess sich
$+30^0$ wegjagen und dann zeigte die Flüssigkeit die Z
sammensetzung $C_4H_3O_3 + ClO$ oder $C_4H_3ClO_4$, also I
merie mit der Monochloressigsäure, aber von dieser ga
abweichende Eigenschaften. Der Verf. nennt sie *essigsau*
Chlor. Sie verhält sich wie man es von einem Gemis
wasserfreier Essigsäure und unterchloriger Säure erwar
würde: beständig in Eis und im Dunkeln, zerlegt sie s
am Licht allmählich, bei 100^0 mit Explosion in Chl
Sauerstoff und wasserfreie Essigsäure; mit Wasser bil
sie sogleich die Hydrate seiner beiden Zusammensetzun
bestandtheile. Von Quecksilber wird sie heftig, von Zi
langsam angegriffen; im ersteren Fall unter Bildung v
essigsaurem Quecksilberoxyd, etwas Calomel und frei
Chlor, im zweiten Fall unter Entstehung von Chlorzi
und essigsaurem Zinkoxyd.

Jod löst sich in der Flüssigkeit unter Chlorentwic
lung zu einer farblosen krystallinisch sich ausscheidend
Substanz, welche der Verf. essigsaures Jod nennt, u
weiter unten ausführlicher besprochen werden soll. Au
durch Einwirkung von Chlorjod, JCl, auf trocknes ess
saures Natron bildet sich dieselbe Verbindung, wenn ni
Chlorjod im Ueberschuss ist, widrigenfalls auch Kohlensäu
und Chlormethyl entstehen:

$$C_4H_3NaO_4 + 2.JCl = NaCl, J_2, C_2O_4 \text{ und } C_2H_3Cl.$$

Brom löst sich im „essigsauren Chlor" unter allmä
licher Austreibung des Chlors und bildet eine farbl
Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden von selbst exp
dirt und durch Jod ebenso wie das essigsaure Chlor z
setzt wird.

Schwefel löst sich heftig im essigsauren Chlor un
Ausscheidung von schwefliger Säure, Chlor, Schwefel u
Essigsäureanhydrid:

$$2(C_4H_3ClO_4) + 2.S = 2.C_4H_3O_3, S, \ddot{S} \text{ und } Cl_2.$$

Eine Substitution des Schwefels an Stelle des Natriu
gelingt auch nicht, wenn Chlorschwefel, SCl, mit ess

saurem Natron in Wechselwirkung gesetzt wird, vielmehr entsteht auch hier so vollständig wasserfreie Essigsäure, dass der Verf. diese Methode für ihre Darstellung empfiehlt.

Buttersaures Natron wird durch Chlorjod auf ähnliche Weise wie das essigsaure Salz zerlegt, es bilden sich *buttersaures Jod* und Chlornatrium, wenn nicht etwa 2 Aeq. JCl auf 1 Aeq. $C_8H_7NaO_4$ genommen werden. Im letzteren Fall bilden sich Kohlensäure und Chlorpropyl (Chlortrityl), $C_8H_7NaO_4 + 2.JCl = C_2O_4, C_6H_7Cl, NaCl$ und J_2. Wird das buttersaure Jod für sich erhitzt, so zerfällt es in $2\ddot{C}$, 2J und buttersauren Propyläther, $C_8H_7(C_6H_7)O_4$, mit Wasser dagegen in Jod, Jodsäure und Buttersäure:

$$10.C_8H_7JO_4 + 10\dot{H} = 8J, 2\dddot{J}, 10.C_8H_8O_4.$$

Benzoësaures Natron und Chlorjod liefern beim Erhitzen Kohlensäure, Jod und eine in Wasser und Kalilauge unlösliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation in ein farbloses Liquidum von 200° Siedepunkt (wahrscheinlich Jodphenyl) und in eine feste dem Naphthalin gleichende Substanz zerfällt.

Das essigsaure Jod, dessen Darstellungsweisen oben angeführt sind, kann nur durch Zersetzung des essigsauren Chlors vermittelst Jod in der für die Analyse geeigneten Reinheit gewonnen werden (*Compt rend. t. LIV, p.* 1026), und zwar am zweckmässigsten durch Einleiten von unterchlorigsaurem Gas in abgekühltes Essigsäureanhydrid, welches Jod suspendirt enthält. Sobald das Jod in Lösung gegangen ist, setzen sich aus der dunkelgelben Flüssigkeit lange Nadeln ab, die sich bei weiterem Einleiten von unterchloriger Säure unter Entwickelung von viel Chlor wieder lösen. Schliesslich tritt Entfärbung ein und bald scheiden sich reichliche körnige Krystalle aus, die man durch Waschen und Umkrystallisiren aus wasserfreier Essigsäure rein in kurzen Prismen wieder erhält. Am Licht färben sie sich augenblicklich braun und zerfliessen, bei 100° zersetzen sie sich langsam, bei 140° mit Explosion. Sie bestehen aus $C_{12}H_9JO_{12}$, in 100 Th.:

	Berechnet.							
C	23,68	22,21				22,78		22,30
H	2,96	2,83				2,95		2,83
O	31,57	—				—		—
J	41,77	—	41,41	41,24	42,28	—	42,83	—

Als rationelle Formel giebt der Verf. $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6$, betrachtet also darin das Jod als dreiatomiges Radical. Demgemäss stellt er folgende Gleichungen für die Bildung auf:

$$3.C_4H_3ClO_4 + 2J = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6 + JCl_3.$$

$$3.C_4H_3ClO_4 + JCl_3 = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6 + Cl_6.$$

$$3.C_4H_3ClO_4 + 3.JCl = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6 + 3.NaCl + J_2.$$

In der Wärme zersetzt sich das essigsaure Jod in Kohlensäure, Jodmethyl und essigsaures Methyloxyd,

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6 = 4\ddot{C}, C_2H_3J \text{ und } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die oben erwähnten Nadeln, welche der Entstehung des essigsauren Jods vorangehen, zersetzen sich sehr leicht an der Luft wie im Vacuo und hinterlassen essigsaures Jod. Sie explodiren beim Erwärmen und geben dabei Chlorjod, Kohlensäure und essigsaures Methyloxyd, werden durch essigsaures Jod und Chlor zersetzt, lösen sich in Wasser ohne Jodausscheidung und scheinen demnach aus

$$2.\left(\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6\right) + JCl_3$$

zu bestehen.

Das Verfahren, aus essigsaurem Silberoxyd und Jodcyan *essigsaures Cyan* zu bereiten (*Compt. rend. t. LII, p.* 139) lieferte kein gut charakterisirtes Product. Dagegen bildete sich bei Vermischen von gut abgekühltem Chloracetyl und Cyansilber eine pulvrige Masse, die erst zwischen 90 und 100° gasige Producte ausgab, nämlich Kohlensäure, ein stark stechend riechendes farbloses Liquidum von 80—85° Siedepunkt und schöne Krystallnadeln (bei höherer Temperatur). Das Liquidum betrachtet der Verf. als Gemenge von essigsaurem Cyan und Methylcyanür, weil es sich mit Wasser unter Aufbrausen in Kohlensäure und Acetamid

zerlege ($C_4H_3CyO_4 + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + C_4H_5NO_2$), und aus der wässerigen mit Chlorcalcium behandelten Lösung das Methylcyanür sich abdestilliren lässt. Das letztere entsteht nach der Gleichung: $C_4H_3CyO_4 - C_2O_4 = C_4H_3N$. Weil die von der Einwirkung des Chloracetyls auf Cyansilber resultirende Masse trocken und das essigsaure Cyan flüssig ist, so nimmt der Verf. an, dass zuerst eine feste Modification des letzteren entsteht, die bei der Erwärmung in die flüssige Verbindung übergehe.

Die Abscheidung des Methylcyanürs vom essigsauren Cyan durch Destillation hat der Verf. nicht zu bewerkstelligen vermocht, da deren Siedepunkte zu nahe bei einander liegen, er hat aber bemerkt, dass die ersten Destillatantheile mehr Essigsäure enthalten, als die letzten, und meint, bei grösseren Mengen sei die Trennung durch fractionirte Destillation wohl ausführbar. Die Analysen dieses Gemenges wiesen aus, dass ungefähr gleiche Theile Methylcyanür und essigsaures Cyan darin enthalten seien.

Die oben erwähnten Krystalle, das spätere Destillationsproduct nach der Flüssigkeit, lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schmelzen bei 70° und kochen bei 225°, schmecken süss, entwickeln mit kochender Kalilauge Ammoniak und haben die Zusammensetzung des Diacetamids, $C_8H_7NO_4$. Dieses musste nach dem Verf. durch Einwirkung von essigsaurem Cyan auf Essigsäurehydrat entstanden sein: $C_4H_3CyO_4 + C_4H_4O_4 - C_2O_4 = C_8H_7NO_4$.

Auf ähnliche Weise wie zuvor angeführt, zersetzt sich auch das Product von der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Cyansilber in Kohlensäure und Phenylcyanür. Angenommen es entstehe zuerst benzoësaures Cyan, so ist die Zersetzung diese: $C_{14}H_5CyO_4 = C_2O_4 + C_{12}H_5Cy$.

In naher Beziehung zu den bisher angeführten Versuchen stehen Experimente, welche Schützenberger und Sengenwald (*Compt. rend. t. LIV, p.* 197) über Einwirkung des Chlorjods auf nitrobenzoësaures Natron anstellten. Sie fanden, dass die nach freiwilliger Erwärmung entstandene Masse bei trockner Destillation unter Kohlen-

säureentbindung zerfällt, und zwar liefert das nitrobenzoësaure Gemenge im Rückstand Chlornatrium, Nitrobenzoësäure und ein in Kalilauge unlösliches öliges Gemisch von Monojodnitrobenzin und einer krystallisirbaren Substanz, die noch nicht näher untersucht ist. Das *Monojodnitrobenzin* ist eine gelbe in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Bittermandelölgeruch. Das brombenzoësaure Gemenge lässt im Rückstand Jod, Brombenzoësäure und ein öliges Gemisch von Monojodbenzin und einer bei 300° siedenden Flüssigkeit, die durch weingeistige Kalilösung in brombenzoësaures und phenylsaures Kali zerfällt, also aus brombenzoësaurem Phenyloxyd besteht.

Die Entstehung des Jodnitrobenzins erklärt sich aus dem nitrobenzoësaurem Jod folgendermaassen:

$$C_{14}H_4(NO_4)NaO_4 + JCl = C_{14}H_4(NO_4)JO_4 + NaCl.$$
$$C_{14}H_4(NO_4)JO_4 - C_2O_4 = C_{12}H_4(NO_4)J.$$

Die Bildung des brombenzoësauren Phenyloxyds findet aus dem brombenzoësauren Jod so statt:

$$2.C_{14}H_4BrJO_4 - (C_2O_4 + J_2) = C_{14}H_4(C_{12}H_5)BrO_4.$$

Phenylsäure und *Chlorjod* wirken sehr energisch auf einander und entwickeln grosse Mengen Chlorwasserstoff. Das Product der Einwirkung lässt sich, nachdem man es zuvor durch Auflösen in Kali und Zusatz von Salzsäure von einer Quantität Jod befreit hat, durch Destillation im Vacuo in zwei Theile scheiden, eine Flüssigkeit und einen festen brüchigen amorphen Stoff. Die Flüssigkeit ist *Monojodphenylsäure*, farblos, syrupsdick, schwerer als Wasser und unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether, von anhaltendem Geruch, mit Alkalien unkrystallinische Salze bildend.

Der feste Körper ist *Bijodphenylsäure*, farblos, bei 110° schmelzend, wie die vorige riechend, sehr wenig in Wasser, besser in weingeistigem Wasser löslich und daraus in feinen Nadeln krystallisirend. Sie löst sich in Alkohol, Aether und den Alkalien, indem sie mit letzteren leicht lösliche Salze bildet. Durch Erhitzen zersetzt sie sich in Jod und Rosolsäure.

Die Bildung dieser beiden Jodverbindungen erklärt sich so:

$$C_{12}H_6O_2 + JCl = C_{12}H_5JO_2 + HCl.$$
$$C_{12}H_5JO_2 + JCl = C_{12}H_4J_2O_2 + HCl.$$

II.

Ueber Bildung und Zersetzung der Aether.

Während die Verwandtschaftsgesetze, welche die Bildung und Zersetzung der Salze beherrschen, seit langer Zeit wohl bekannt sind, hat man nur unsichere Kenntnisse über die bei der Bildung und Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten obwaltenden Gesetzmässigkeiten. Durch eine grosse Reihe Versuche haben Berthelot und Péan de St. Gilles diese zu ermitteln gesucht (*Compt. rend. LIII*, 474; *LIV*, 1263; *LV*, 39. 210. 324), und wir theilen das Resultat ihrer Versuche nachstehend mit.

1) Wenn ein Alkohol und eine Säure in gleichen Aequivalenten auf einander wirken und man entfernt nicht das bei dieser Einwirkung nothwendig sich bildende Wasser aus der Reactionssphäre, so geht zwischen beiden niemals eine vollständige Verbindung vor sich, wie lange sie auch mit einander in Berührung bleiben. Es tritt schliesslich ein Gleichgewichtszustand ein, hervorgerufen durch die Zersetzungswirkung des entstandenen Wassers. Das Gleiche findet im umgekehrten Sinn statt, wenn man die aus derselben Säure und demselben Alkohol bestehende Aetherart, mit 2 Aeq. Wasser vermischt, denselben Bedingungen des Versuchs aussetzt. Entfernt man aber in dem Experiment der Aetherbildung das während derselben entstehende Wasser, indem man z. B. Aethal und Stearinsäure in eine offene Röhre bringt, die in eine andere mit wasserfreiem Baryt versehene eingeschmolzen wird, so neutralisiren sich Alkohol und Säure vollständig.

2) Die Quantität einer und derselben Säure, welche man mit verschiedenen Alkoholen — innerhalb gleicher

Aequivalente — in Wechselwirkung setzt, ätherificirt sich in den abweichendsten Fällen zu keinem grösseren Betrag, als zwischen 75 und 62 p.C. ihrer anwesenden Menge, im Mittel zu 68 p.C. Ein Gleiches findet statt bei einem und demselben Alkohol, der mit verschiedenen Säuren behandelt wird. Es scheint demnach die individuelle Natur sowohl des Alkohols als der Säure gleichgültig zu sein, und diess gilt auch für solche Fälle, in denen Säure und Alkohol in anderen als gleichen Atomgewichten mit einander vermischt sind. Eine Ausnahme machen nur die mehratomigen Alkohole, wenn sie auf mehrere Atome einer Säure einwirken. [Die Angaben unter 5 stimmen damit nicht überein. D. Red.]

3) Die Einwirkung gleicher Aequivalente eines Alkohols und einer Säure geht *bei niedriger Temperatur langsamer* vor sich als bei höherer, sie ist aber *im Beginn schneller*, als wenn sie sich ihrer Grenze nähert. In Bezug auf die Menge der ätherificirten Säure und den Gang des Processes finden nach der Natur der verschiedenen Substanzen Unterschiede statt.

Belege dafür:

Gleiche Aequivalente zwischen 0—25°

Essigsäure und Aethylalkohol		Valeriansäure und Aethylalkohol	
gaben in			
Tagen.	procentige Menge ätherificirter Säure.	Tagen.	procentige Menge ätherificirter Säure.
15	10	22	3,2
22	14,0	72	18,0
70	37,3	128	21,8
72	38,3	184	22,8
128	46,8	277	31,4
154	48,1		
277	53,7		
368	55,0		

Gleiche Aequivalente Essigsäure und Aethylalkohol lieferten

in	4	Stunden	bei 100°	25,8	p.C.	ätherificirter	Säure,
„	5	„	„ „	31,0	„	„	„
„	9	„	„ „	41,2	„	„	„
„	15	„	„ „	47,4	„	„	„
„	32	„	„ „	55,7	„	„	„
„	60	„	„ „	59,0	„	„	„

in 83 Stunden bei 100° 60,6 p.C. ätherificirter Säure,
„ 150 „ „ „ 65,0 „ „ „
„ 3 „ „ 170° 64,1 „ „ „
„ 42 „ „ „ 66,5 „ „ „
„ 22 „ „ 200° 66,4 „ „ „

also: 3 Stunden von 170° wirken ebenso wie 150 Stunden von 100° und mehr als 1 Jahr gewöhnlicher Temperatur.

Im Allgemeinen steht die Schnelligkeit der Verbindung zwischen dem Alkohol und einer Säure der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ im umgekehrten Verhältniss zu ihrem Atomgewicht und ihrem Siedepunkt; je höher die beiden letzteren sind, desto langsamer ätherificirt sich die Säure. Die mehrbasigen Säuren, deren Atomgewicht denen einer einbasigen Säure vergleichbar ist, ätherificiren sich schneller als die letztere: so z. B. verglichen mit der Essigsäure (Aeq. = 60) die Weinsäure (= $\frac{150}{2}$) und Citronensäure ($\frac{192}{3}$).

4) Wenn Aethyl- und Amylalkohol *in gleichen Aequivalenten* mit derselben Säure (Essigsäure) gemischt werden, so ätherificiren sich *in gleichen Zeiten bei niedrigeren wie bei höheren Temperaturen gleiche Mengen Alkohols.* Aehnlich ist das Verhältniss auch bei dem Aethal, aber *verschieden* bei denjenigen Alkoholen, welche *nicht zu derselben Reihe* gehören.

Belege dafür:

Es ätherificirten sich	Aethyl-,	Amyl-,	Aethal-,	Cholesterin-,	Menthol-
			Alkohol.		
in 22 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	14,0	12,6			
in 72 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	38,3	37,2			
in 128 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	46,8	45,0			
in 154 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	48,1	47,6			
in 277 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	53,7	55,5			
in 4 Stunden bei 100°	24,9	25,0			5,2
in 9 Stunden bei 100°	41,2		38,7	17,2	
in 40 Stunden bei 100°	*59,8*		*63,7*	*34,1*	
in 10 Stunden *bei 100°*	*43,7*				11,1

Das Glycerin, ein mehratomiger Alkohol, verbindet sich mit der Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur viel schneller als der Aethylalkohol.

5) Bei Anwendung mehrerer Aequivalente Alkohol auf 1 Aeq. Säure oder mehrerer Aeq. Säure auf 1 Aeq. Alkohol stellen sich folgende Resultate heraus:

Das Maximum an Aether, welches gebildet werden kann, ist aus

1 Aeq. Essigs. + 1 Aeq. Alkohol	66,5	1 Aeq. Alkohol + 2 Aeq. Essigsäure	85,8
1 Aeq. Essigs. + 2 Aeq. Alkohol	82,8	1 Aeq. Alkohol + 2,9 Aeq. Essigsäure	88,0
1 Aeq. Essigs. + 3 Aeq. Alkohol	90,7	1 Aeq. Alkohol + 5 Aeq. Essigsäure	96,6

Die Schnelligkeit der Aetherificirung ist in den Gemischen mit dem geringeren Alkoholgehalt anfangs viel grösser, als in den mit grösserem Alkoholgehalt, in letzteren aber wird sie gegen das Ende der Operation viel bedeutender gegenüber den ersteren. Diess beurtheilt man nach der Menge verbundener Substanz, die sich in jeder Stunde während eines Intervalls im Mittel gebildet hat.

Es wurden von 100 Th. Säure bei 100° ätherificirt, wenn sie gemischt war mit verschiedenen Aeq. Alkohol:

	1 Aeq. Alkohol		2 Aeq. Alkohol		5 Aeq. Alkohol	
		Grenze.		Grenze.		Grenze.
in 4 Stunden	25,8	38,8	27,8	33,8	17,5	19,3
„ 15 „	47,4	71,3	44,0	53,2	31,3	34,5
„ 83 „	60,6	91,1	72,2	87,1	72,2	79,4

Für den Fall, dass eine gewisse Menge Säure ätherificirt werden soll, ist es also vortheilhaft, 2 Aeq. Alkohol anzuwenden, weil in solchem Gemisch die Schnelligkeit bei gleich reichlicher Menge des Endproducts überwiegt.

Der Gang der Operation, wenn mehrere Aeq. Säure auf 1 Aeq. Alkohol wirken ist derartig, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Menge zwischen 1 und 3 Aeq. Säure keine wesentlich grössere Geschwindigkeit bemerken lässt, *aber* bei 5 Aeq. sehr augenfällig. Für den Fall, dass daher *eine gewisse* Menge Alkohol so vollständig und schnell als

möglich ätherificirt werden soll, ist es zweckmässig, einen Ueberschuss von Säure zu wählen, was ja auch bisher in der Praxis gewöhnlich zu geschehen pflegt.

Belege dafür:

Es wurden von 100 Th. Säure bei gewöhnlicher Temperatur, im Gemenge mit 1 Aeq. Alkohol ätherificirt, wenn das Gemenge enthielt:

in Tagen.		Grenze.		Grenze.		Grenze.		Grenze.
10	8,7	12,9	7,8	9,1	8,9	9,7	24,7	25,5
19	12,1	18,2	13,4	15,6	15,0	17,0	—	—
41	20,0	30,2	24,6	18,7	24,2	27,5	43,4	44,9
64	25,0	37,7	31,4	36,5	30,0	34,0	50,8	52,5
103	34,5	51,8	45,0	52,5	50,7	57,7	66,3	68,5
137	42,1	63,4	53,7	63,6	63,4	70,4	81,4	84,1
167	47,4	71,2	61,8	72,0	69,1	77,7	87,5	90,4
190	49,6	74,7	64,6	74,1	74,9	84,2	97,0	100,0
bei 100°:								
in Stund.								
4	25,8	38,8	47,1	54,9			57,6	59,4
15	47,4	71,3	74,4	86,7			96,6	100,0
83	60,6	91,1	79,2	92,5			96,6	100,0

6) Die Flüssigkeit, welche zur Aetherbildung gedient hat, besteht stets aus der gebildeten zusammengesetzten Aetherart, aus unverbundenen Antheilen von Säure und Alkohol und aus Wasser, welches in Folge der Entstehung der Aetherart sich bildete. Es musste also auch durch den Versuch festgestellt werden, welchen Einfluss diese genannten Bestandtheile bei der Aetherificirung ausüben.

Wird 1 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Alkohol und mehreren Aeq. der neutralen Aetherart, die sich bilden soll, vermischt, so verlangsamt sich die Aetherificirung, namentlich im Beginn, nach dem Maasse der zugesetzten neutralen Aetherart.

Lässt man 1 Aeq. Säure, 1 Aeq. Alkohol und mehrere Aeq. Wasser, oder 1 Aeq. der neutralen Aetherart und mehrere Aeq. Wasser auf einander wirken, so drückt sich die Grenze (das Maximum) der zu ätherificirenden Substanzen in dem Maasse des Wasserzusatzes herab. Ein grosser Ueberschuss von Wasser verhindert nicht die Verbindung

der Säure mit dem Alkohol, während er auch die vollständige Zersetzung der neutralen Aetherart nicht herbeiführt.

Belege:

	als Grenze.
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol liefern ätherificirte Substanz	66,5
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 2 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	55,9
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 4 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	45,7
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 15 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	25,0
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 19 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	23,0
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 164 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	11,0

Es bildeten sich Essigäther aus 100 Th. Essigsäure im Gemisch mit Alkohol bei 100°

	1 At. Säure + 1 At. Alkohol		1 At. Säure + 1 At. Alkohol + 2$\dot{H}$.		1 At. Säure + 1 At. Alkohol + 19$\dot{H}$.	
		Grenze.		Grenze.		Grenze.
in 4 Stunden	25,8	38,8	22,1	37,6	1,4	6,4
„ 15 „	47,4	71,3	33,6	59,5	14,5	64,4
„ 83 „	60,6	91,1	51,7	93,0	21,3	93,0

Von 100 Th. benzoësaurem Aether wurden zersetzt, wenn gemischt war 1 Aeq. bei 200°

	mit 6 Aeq. Wasser		mit 17 Aeq. Wasser		mit 166 Aeq. Wasser	
		Grenze.		Grenze.		Grenze.
in 7 Stunden	24,1	44,4	37,0	49,3	47,0	52,8

Im Allgemeinen scheint *rücksichtlich der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch Wasser* folgendes zu gelten:

Die Aether der vierbasigen Säuren widerstehen der Einwirkung des Wassers länger als die der mehrbasigen (mit vergleichbarem Atomgewicht).

Der grössere oder geringere Widerstand, welchen eine Aetherart der Zersetzung entgegenstellt, ist durch die Natur *seiner Säure*, nicht durch die des Alkohols bedingt. Die *Aetherarten der am* langsamsten ätherificirten Säuren leisten

gegen die Wirkung des Wassers und selbst der Alkalien den meisten Widerstand. So ist z. B. der buttersaure Aether schwieriger zu zerlegen als der essigsaure und dieser schwieriger als der ameisensaure.

7) Die Vorstellungen, welche man über die vortheilhafte Einwirkung des Drucks bei der Bewerkstelligung chemischer Verbindungen im Allgemeinen hat, erklären die Verf. für übertrieben und unbegründet, weil meistens falsch verstanden. Nach ihnen ist es nicht der Druck, welcher in den gewöhnlichen Experimenten in zugeschmolzenen Röhren so vortheilhaft wirkt, sondern die lange Zeit und bei hoher Temperatur fortgesetzte Berührung der in Wechselwirkung befindlichen Substanzen. In gewissen Fällen ist allerdings der Druck von wesentlicher Bedeutung auf die Beschaffenheit und den Gang der Reaction und die nachstehenden Belege werden diess zeigen.

In den Versuchen mit zugeschmolzenen Röhren pflegen dreierlei Ursachen zu wirken: 1) Druck, 2) Temperatur, 3) grössere oder geringere Zusammendrückung, sei es einer Flüssigkeit, sei es einer Gasart.

Die Versuche lehren, dass die Wirkung des Drucks auf flüssige Gemische fast null ist, während er bei denselben Gemischen im gasigen Zustande bedeutend sein kann. In einem gasigen Gemisch verlangsamt sich die Reaction um so mehr, je grösseren Raum dasselbe einnehmen kann. Andererseits rückt der gasige Zustand die Grenze des definitiven Gleichgewichts hinaus, und darum geht die Bildung eines neutralen Aethers aus seinen gasigen Bestandtheilen weiter, als aus seinen flüssigen.

Belege:

Von gleichen Aeq. Essigsäure und Alkohol wurden ätherificirt p.C. Säure:

	ohne Druck	bei 50 Atmosphären u. darüber
bei 86° in 1 Stunde 15 Min.	5,9	5,6
„ 86—84° in 3 Stunden 15 Min.	12,8	12,6
„ 63° in 25—30 Stunden	49,4	48,7

bei 200° in 10 Stunden 65,2, wenn 1 Grm. Mischung 2,6 C.C. einnehmen konnte,

bei 200° in 10 Stunden 10,0, wenn 1 Grm. Mischung 1351,0 C.C. einnehmen konnte,

bei 200° in 208 Stunden 47,8, wenn 1 Grm. Mischung 555,0 C.C. einnehmen konnte,

bei 200° in 458 Stunden 49,0, wenn 1 Grm. Mischung 1562,0 C.C. einnehmen konnte

Essigäther gab mit 2 Aeq. Wasser bei 200°

11,5 p.C. zersetzten Aether in ½ Stunde, wenn 1 Grm. Mischung 2,3 C.C. einnahm,

0,5 p.C. zersetzten Aether in ½ Stunde, wenn 1 Grm. Mischung 20 C.C. einnahm,

unmerkliche Spuren in 142 Stunden, wenn 1 Grm. Mischung 476 C.C. einnahm.

In den beiden ersteren der zuletzt angeführten 3 Versuche war ein Rest Flüssigkeit im Rohr noch vorhanden, so dass das Gas in beiden unter gleichem Druck stand.

8) Wenn ein der Reaction untheilhaftiges Lösungsmittel für die auf einander zu wirkenden Stoffe angewendet wird, so wird die Wirkung verlangsamt. Die Verf. haben Aether und Benzin zu ihren Versuchen verwendet und fanden, dass Aether noch mehr verlangsamt als Benzin. Aber jene indifferenten Lösungsmittel sind doch nicht ganz ohne Bedeutung und die Schlüsse daher noch nicht unzweideutig genug.

[Diese auszugsweisen Mittheilungen der angestellten Versuche sind noch nicht geeignet, der Kritik eine genügende Unterlage zur selbstständigen Würdigung der Schlussfolgerungen darzubieten. Darum verweisen wir auf die von den Verf. verheissene ausführliche Darlegung in ihrer Abhandlung. D. Red.]

III.
Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Von
J. G. Gentele.

(Fortsetzung von Bd. LXXVIII, p. 243 dies. Journ.)

In meinen früheren Abhandlungen über die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen bin ich darauf eingegangen, Ansichten über die Constitution organischer Säuren niederzulegen, nach welchen ich zuvörderst die verschiedenen Sauerstoffsäuren des Schwefels (dies. Journ. LXXVIII, p. 148) angeführt und eine neue Schreibweise für die Oxalsäure, Mesoxalsäure, und für die der Ameisensäure homologen Säuren mit ihren Alkoholen u. s. w. vorgeschlagen habe. Ich werde nun nach jener Ansicht einen Theil der übrigen organischen Verbindungen behandeln, und ich hoffe, es wird sich zeigen, dass die Thatsachen einfachere Anschauungen über diese chemischen Verbindungen zulassen, als es bei den gegenwärtigen Ansichten der Kerntheorie der Fall ist.

A. Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs.

Von den Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs will ich nach jener Ansicht über ihre Zusammensetzung neben den schon angeführten Oxalsäuren noch folgende aufstellen:

$CO_2 + CO,HO$, Oxalsäure.
$CO_2 + 2.CO,HO$, Mesoxalsäure.
1) $CO_2 + C_2O,HO$, Rhodizonsäure.
2) $CO_2 + 2.C_2O,HO$, Krokonsäure.
3) $2.CO + C_2O,HO$, Mellithsäure.

Die Rhodizonsäure entspricht nach dieser Formel am genauesten, die Krokonsäure ganz den vorhandenen Analysen. Beide verhalten sich zur *Kohlensäure, erstere* wie die Oxalsäure, *letztere wie die Mesoxalsäure,* nur ist an-

statt CO C_2O ein Kohlensuboxyd mit der Kohlensäure verbunden.

Die Thatsache, dass rhodizonsaures Kali bei Zusatz von Kali sogleich, an der Luft aber jedenfalls in krokonsaures und oxalsaures Kali übergeht, erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$3(CO_2 + C_2O, KO) + O = (CO_2 + 2.C_2OKO)$$
Krokonsaures Kali.
$$+ 2(CO_2 + CO, KO)$$
Oxalsaures Kali.

Die augenblickliche Bildung dieser beiden bei Zusatz von Kali erklärt sich aus einem Luftgehalt desselben, denn wie man sieht, ist nicht viel O nöthig, um die Zersetzung hervorzubringen.

Was nun die Mellithsäure anbelangt, so ungewöhnlich und auffallend auch meine theoretische Formel für sie sein mag, so soll doch das Nachfolgende zeigen, dass sie diese Glieder enthält, und sie ihre Zersetzungen erklären lässt. Einen andern Grund für sie werde ich weiter unten anführen; zudem ist diese Verbindungsweise einer niedrigeren Oxydationsstufe des Kohlenstoffs nur eine Wiederholung desselben Verhältnisses, das bei der Oxalsäure stattfindet. C_2O ist zwar nicht bekannt, wohl aber C_2Cl im Halbchlorkohlenstoff und diess ist nicht so sehr zu verwundern, da in den Fällen, wo C_2O sich bilden könnte, es sich eben in CO und C zersetzen wird, wie C_2Cl in C und Cl.

Die *neutralen Verbindungen* der Mellithsäure sind nach dieser Formel

a) $2.CO + C_2O, MO$ oder

b) $3 \times (2.CO + C_2O)M_2O_3$.

Man hat von ihr folgende Zersetzungsproducte:

1) *Paramid.* Aus $2(2.CO + C_2O, HO) + HAd$ hat man $(CO + C_2O) + (CO + C_2Cy)HO + 4HO$. Demnach ist das Paramid kein Amid, also auch keine Basis, sondern vielmehr eine *Säure.* Als Säure verhält es sich aber auch, denn man hat mit Hülfe der Ammoniakverbindung das Silbersalz hergestellt. Diese Verbindungen müssen daher sein:

$CO + C_2O + CO + C_2Cy, HO, HAd$, Ammoniakverbindung.
$CO + C_2O + CO + C_2Cy, AgO, HAd$, Silberammoniakverbindung.
$CO + C_2O + CO + C_2Cy, AgO$, ammoniakfreie Silberverbindung.

2) *Euchronsäure.* Gmelin bemerkt in seinem Handbuche, dass die Formeln der Euchronsäure nicht gut übereinstimmen, wenn man ihre Analyse mit der ihrer Salze vergleicht. In der That scheint das *sogenannte euchronsaure Ammoniak nicht eine Ammoniakverbindung, sondern eine Amidsäure zu sein.*

Die Formel $2(2.CO + C_2Ad) + (2.CO + C_2O)HO$, wornach dasselbe basisches mellithsaures Mellithamid ist, stimmt ganz mit der Analyse überein. Während also bei ihrer Bildung einestheils Paramid entsteht, entsteht auf der anderen Seite eine Amidsäure. Die nun aus dem basischen *mellithsauren Mellithamid, dem sog. euchronsauren Ammoniak, ausgeschiedene Euchronsäure* entsteht wie die folgende Gleichung ausdrückt:

$$3[2(2.CO, C_2Ad) + 2.CO + C_2O, HO] + HCl, HO =$$
$$= 3(2.CO + C_2Ad + 2.CO, C_2O, HO) + HAd, HCl$$

Euchronsäure.

Die Euchronsäure ist also mellithsaures Mellithamid, und einbasisch, weil das Atom HO in derselben durch MO ersetzt werden kann, wie es sich in der That auch aus der Analyse des Silbersalzes ergiebt; dass das sogenannte euchronsaure Ammoniak für eine wirkliche Ammoniakverbindung gehalten wurde, kommt davon her, dass bei obiger Zersetzung 1 Atom Ammoniak durch HCl gebildet und entzogen wird.

Das Paramid, oder die Säure $CO + C_2O + CO + C_2Cy, HO$, wenn sie in Ammoniak gelöst wird, geht offenbar in die Doppelsäure $CO + C_2O, HO + CO + C_2Cy, HO$ über.

Als Schwarz die Ammoniakverbindung sogleich in Salzsäure tröpfelte, erhielt er seine sogenannte Paramidsäure, welche bei 170° 3,01 HO verlor und wofür er dann fand $C_{24}N_2H_5O_{14}$.

Die Säure $(CO + C_2O, HO + CO + C_2Cy, HO)$ 3 Mal genommen, ist $C_{24}N_2H_6O_{15}$.

Bei 170° hat Schwarz etwas über 1 At. HO entfernt, das 2,88 p.C. beträgt, so dass also $C_{24}N_3H_5O_{14}$ zurückblieb. Es würde bei stärkerem Erhitzen noch 2 At. HO entweichen, und wieder Paramid geblieben sein.

Die Gleichungen für die Rückverwandlung des Paramids und der Euchronsäure in Mellithsäure, halte ich für überflüssig anzuführen. Bei dem ersteren veranlasst es das Glied C_2Cy, bei der letzteren C_2Ad.

B. Der Ameisensäure homologe Säuren.

Ich habe Bd. LXXVIII, 247 dies. Journ. schon angeführt, dass sich alle die der Ameisensäure homologen Säuren, welche aus ihren sogenannten Nitrilen entstehen können, als substituirte Kohlensäuren betrachten lassen, so auch ihre Alkohole, Aldehyde, Aether, und nachgewiesen, *warum ein Theil dieser Verbindungen Wasser enthalte, warum nicht die Aldehyde, und warum sie saurer und basischer Natur sind.* Ein Theil dieser organischen Verbindungen kommt im organischen Reiche fertig gebildet vor. Wenn einmal nachgewiesen sein wird, dass unter Umständen Ammoniak und Kohlensäure Cyan oder Blausäure bilden können, wie es mit HAd und CS_2 der Fall ist, dann wird man auch beweisen, dass z. B. Methylamin damit Cyanmethyl oder eine ähnliche Verbindung liefert, und dann wird man weiter schliessen, dass diese Ammoniake die Kohlenwasserstoffe in die Pflanzen bringen, in welchen sie die *substituirten Kohlensäuren* ausmachen oder hervorbringen. Aus ihnen ist ein grosser Theil organischer Verbindungen zusammengesetzt, und diess vereinfacht die Beziehung der Kohlensäure zum Wachsthum der Pflanzen.

C. Aldehydsäuren und Reduction der Aldehyde in ihnen.

Ich habe an der so eben angeführten Stelle erwähnt, dass es nicht allein Aldehyd-Alkohole, sondern auch Aldehyd-Säuren gebe, zu welchen ich die *Milchsäure* und *Aepfelsäure* rechne. Ausser der Milchsäure, welche künstlich hergestellt worden ist, kennt man noch die *Mandelsäure, ameisensaures Benzaldehyd.* Und zu den mit der Asparagin-

säure, dem zweifach oxalsauren Aldehydamid verwandten Säuren können noch folgende gerechnet werden, die künstlich hergestellt worden sind:

1) $(CAdH + COC_2H_3) + SO_2 + SO_2, HO.$
Schwefligsaures Aldehydammoniak.

2) $(CAdH + COC_2H_3) + CyO + CyO, HO.$
Trigensäure.

Wenn auf diese Säuren nicht zu *viel* einer stärkeren Basis, oder eine zu starke Basis einwirkt, wodurch die mit dem Amid verbundene Säure abgeschieden wird, so entstehen offenbar

$$(CAdH + CO(C_2H_3))SO_2 + SO_2MO.$$
$$(CAdH + CO(C_2H_3))CyO + CyOMO.$$

Es versteht sich, dass ausserdem die vielen schwefligsauren Salze der übrigen Aldehyde hierher gehören. Wahrscheinlich würde auch CO_2 solche Verbindungen mit den Aldehyden und dem Aldehydamid eingehen, wenn ihre Elasticität nicht so gross wäre, vermöge welcher sie die vorhandene geringe Affinität überwiegt.

Folgende Säuren und ihre Zersetzungen erlaube ich mir hier anzuführen, um darzuthun, dass sie sämmtlich *Aldehydsäuren* sind.

1) *Aepfelsäure* $COH + COC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO).$
2) *Citronensäure* $COC_2H_3 + COC_2H_3, 3CO_2 + CO, HO.$
3) *Weinsäure* $COH + COH, CO_2 + CO, HO.$
4) *Zuckersäure* $2(COH + COH)CO_2 + CO, HO.$
5) *Glykolsäure* $COH + COH + CO_2 + COH, HO.$
6) *Milchsäure* $COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH, HO.$
7) *Mandelsäure* $COH + COC_{12}H_5 + CO_2 + COH, HO.$

1) Von der Aepfelsäure.

a) *Zersetzung durch Brom.* Es entsteht Bromoform und CO_2.

$$COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO) + 2.HO + 10Br =$$
$$= CO_2 + CO_2 + (CBr_2 + CHBr) + 4.CO_2 + 7.HBr.$$
Bromoform.

Die Oxalsäure und die substituirte Kohlensäure werden zu Kohlensäure, C_2H_3 in Chloroform verwandelt, ebenfalls eine substituirte *Bromkohlensäure.*

b) *Durch Einwirkung von NO_5* entsteht Essigsäure und Oxalsäure. Hier wird das Aldehyd in Essigsäure verwandelt, worauf die Oxalsäure ebenfalls frei wird.

c) *Mit Vitriolöl.* Mit Vitriolöl giebt sie Essigsäure und Kohlenoxydgas. Es entsteht das Zersetzungsproduct der Oxalsäure und das Oxydationsproduct des Aldehyds.

d) *Durch behutsames Erhitzen mit Kalihydrat* entsteht unter H-Gas Entwicklung essigsaures und oxalsaures Kali. Das Aldehyd zersetzt in diesem Falle HO und bildet durch Oxydation essigsaures Kali. Mit dem Kali vereinigt sich auch die Oxalsäure.

e) Wässrige Aepfelsäure mit *Silberoxyd* erwärmt, färbt letzteres bräunlich, erzeugt CO_2 und Essigsäure. Diess ist ganz die Zersetzung, welche Oxalsäure und Aldehyd für sich mit Silberoxyd erleiden.

f) *Zersetzungen durch die Fäulniss.* Bekanntlich geht der äpfelsaure Kalk in Berührung mit faulenden Körpern in bernsteinsauren Kalk über. Der Vorgang hierbei ist der, dass das Aldehyd $COH + COC_2H_3$ der Aepfelsäure in das substituirte Kohlenoxyd $CH + CC_2H_3$ reducirt wird, nach welchem Vorgange die Bernsteinsäure dann $CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO)$ ist. Sie lässt sich daher als eine substituirte geschichtete Mesoxalsäure

$$CO_2 + {CO \atop CH}, HO + CO_2 + {CO \atop CC_2H_3}, HO$$

betrachten.

Ueber die Vorgänge bei der Bildung der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure sagt Liebig: Bei zuviel Hefe oder Käse entwickelt sich neben CO_2 auch H-Gas und es entsteht Essigsäure und Buttersäure; aber die Buttersäure rührt hier vielleicht vom Caseïn her. Während die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Käses sich oxydiren und HO zersetzen, machen sie H frei, welcher letztere das Aldehyd reducirt. Bei zu grosser Menge der stickstoffhaltigen Substanzen oder zu grosser Wärme entwickelt sich ein Theil H, der nicht zur Reduction verwendet wird, also im Ueberschuss vorhanden ist. Ein Theil der Aepfelsäure mag sich *indessen auch* so oxydiren wie mit AgO, unter Bildung

von Essigsäure und CO_2, wegen Luftzutritt, daher sie vielleicht aus diesem Grunde nebenbei entsteht.

Hierher gehört auch die Bildung der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure durch Einwirkung von HJ unter Abscheidung von Jod, indem der schwächer an das Jod gebundene H unter Bildung von HO das Aldehyd auf gleiche Weise reducirt. Aber die Bildung der Propionsäure durch HJ erfolgt nach der Gleichung

$$COH + COC_2H_3 + 2.CO_2 + CO,HO + 3.HJ =$$
$$= CH_2 + CC_2H_3 + CO_2 + CO,HO + CO_2 + CO,HO + 2.HO + 3J, \text{ und}$$
$$CH_2 + CC_2H_3 + CO_2 + CO,HO =$$
$$CO_2 + COC_4H_5,HO = \text{Propionsäure},$$

wobei also das Aldehyd nicht blos reducirt, sondern in $CH_2 + CC_2H_3 = C_4H_5$ hydrogenirt wurde. Nebenbei muss noch Oxalsäure entstehen. Von dem substituirten Kohlenoxyd $CH + CC_2H_3$ wird weiter unten die Rede sein.

Wenn nun aber die Bernsteinsäure wirklich die von mir angegebene Constitution hat, so muss sich aus ihr durch Oxydation, wenn sie nicht die Oxalsäure trifft, wieder Aepfelsäure herstellen lassen. Der einzige in diesem Sinne angestellte Versuch rührt von Trommsdorf her. Er destillirte die Bernsteinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure und erhielt Essigsäure. Aus dem Gliede $CH + CC_2H_3 + 2O$ entsteht wieder Aldehyd, das mit mehr O in Essigsäure übergeht, während die 2 Atome Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt werden; entstand auch Aepfelsäure als Zwischenproduct, so wurde doch auch sie auf gleiche Weise wie durch den O von AgO sogleich weiter zersetzt, und zwar in dieselben Producte.

g) *Durch Erhitzung.* Durch Erhitzung verwandelt sich die Aepfelsäure unter Abscheidung von 2 Atomen HO in die Maleïnsäure. Da hierbei die Sättigungscapicität ebenso wenig verändert worden ist, wie bei ihrem Uebergange in die Bernsteinsäure, so traf die Zersetzung gleichfalls nicht die Oxalsäure, sondern das Aldehyd. Das leicht reducirbare Aldehyd in ihr wurde vielmehr durch den H in den Kohlenwasserstoff des Aldehyds selbst reducirt, nach folgender Gleichung:

$$COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO) =$$
$$= CH + CC_2H + 2(CO_2 + CO, HO) + 2 . HO.$$

Es entstand also *eine der Bernsteinsäure homologe Säure* eines reducirten Aldehyds, welches letztere selbst COH + COC_2H sein würde, und dem unbekannten Aldehyd der Fumarsäure entspricht. Die Maleïnsäure, nachdem sie gebildet worden ist, erleidet dann die weitere Zersetzung durch höhere Temperatur, dass das Glied CH + CC_2H in 2.C_2H übergeht, wodurch dann aus

$$CH + CC_2H + 2(CO_2 + CO, HO)$$
$$2(CO_2 + COC_2H, HO)$$

d. h. 2 Atome Fumarsäure entstehen, welche Säure wieder in gewisser Beziehung der Ameisensäure homolog ist, und sich wie solche Säuren verhält.

Des Beispiels wegen, wie die mit den Oxalsäuren verbundenen reducirten Aldehyde oder die CO in der Mesoxalsäure substituirenden Kohlenwasserstoffe sich verhalten können, möge das Verhalten der Bernsteinsäure zu Ammoniak erwähnt werden. Beim Behandeln von Bernsteinweinäther mit wässrigem Ammoniak entsteht nämlich das Succinamid $CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CAd)$, also mit dem reducirten Aldehyd verbundenes Oxamid, das unter denselben Umständen bernsteinsaures Ammoniak giebt, wie das Oxamid oxalsaures. Aber beim Erhitzen giebt dasselbe, wie auch neutrales bernsteinsaures Ammoniak, unter Entwicklung von Ammoniak, letzteres auch von HO, das sogenannte Bisuccinamid $C_8NH_5O_4$.

Hierbei ging in $CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CAd)$ das Glied 2.CAd in HAd + HCy über, wovon HAd entweicht, letzteres aber sich mit dem Reste zersetzt zu

$$CHC_2H_3 + CCy + CO_2 + CO_2,$$

einem doppelt-kohlensauren *Cyan-Glykol-Alkohol, von denen später die Rede sein wird.* Diese Verbindung ist eine wasserfreie Säure, welche Basen ohne Abscheidung von HO aufnimmt, aber keine Amidsäure, wie die eigentliche Succinaminsäure $CH + CC_2H_3 + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO$ wäre. Die Rückverwandlung dieser Säure in Bernsteinsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$CHC_2H_3 + CCy + 2.CO_2 + 4.HO =$$
$$= CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CO,HO) + HAd.$$

Da die Säure keine Aminsäure ist, so giebt sie auch eine Ammoniakverbindung,

$$CHC_2H_3 + CCy + CO_2 + CO_2HO, HAd,$$

denn es findet sich die ammoniakalische Silberverbindung

$$CHC_2H_3 + CCy, CO_2 + CO_2, AgO, HAd.$$

Die eigentliche Succinaminsäure ist noch unbekannt, ber ihr Silbersalz,

$$CH + CC_2H_3 + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, AgO,$$

erhielten Laurent und Gerhardt, als sie das Silbersalz der vorigen Säure einige Zeit kochten, nachdem ihm einige Tropfen Ammoniak zugesetzt worden waren.

Dass die Bernsteinsäure für sich selbst erhitzt, trotz der Homologie mit der Maleïnsäure, keine der Fumarsäure entsprechende Säure giebt, wird man später einsehen lernen, wenn ich gezeigt haben werde, dass in den der Ameisensäure homologen Säuren der H wohl durch C_2H, C_4H, und die Carbüre C_2H_3, C_4H_5 etc. aber nicht durch C_2H_2 ersetzt werden kann, wie hier geschehen müsste, wenn $CH + CC_2H_3$ in zwei andere Kohlenwasserstoffe zerfallen sollte, wie in der Maleïnsäure geschah.

2) Von der Citronensäure.

Meine Formel erklärt zuvörderst, warum dieselbe dreibasisch ist. Aber sie enthält 1 At. H mehr, als nach der Kerntheorie darin angenommen werden kann, das darin enthaltene Aldehyd, das für sich auch schwefligsaure Aldehydsalze giebt, ist aber das *Aceton* $COC_2H_3 + COC_2H_3$, was aber eben so wenig wie der ihm entsprechende Alkohol, oder eben so wenig wie der Alkohol, $COC_2H_3 + (C_4H)_2, HO$, eine der Ameisensäure homologe Säure bilden kann, und das entsteht, wenn aus den essigsauren Salzen, $CO_2 + COC_2H_3, MO$, zwei der letzteren Glieder zusammentreten, während CO_2 mit der Basis MO des essigsauren Salzes bei seiner Entstehung verbunden bleibt.

$$2(CO_2 + COC_2H_3, PbO) = 2(PbO, CO_2) + COC_2H_3 + COC_2H_3.$$

Der Vorgang ist einfach der, dass die *substituirte Kohlensäure von der wirklichen Kohlensäure getrennt wird.*

Um die zu besprechenden Zersetzungen leichter zu verstehen, so sei erwähnt, dass das Aldehyd, $COC_2H_3 + COC_2H_3$, durch oxydirende Mittel Essigsäure und Ameisensäure geben kann, ferner mit Chlor und Brom Chloroform und Bromoform. Diess ist eine Folge des Verhaltens des Kohlenwasserstoffs, C_2H_3, wovon unten mehr die Rede sein wird. Die Bildung der Essigsäure und Ameisensäure durch oxydirende Mittel geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$(COC_2H_3 + COC_2H_3) + 6O =$$
$$= \underset{\text{Essigsäure.}}{(CO_2 + COC_2H_3, HO)} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{(CO_2 + COH, HO)}.$$

wobei nur ein Glied C_2H_3 in Ameisensäure übergeht, das andere in Essigsäure eintritt. Bei stärker oxydirenden Mitteln, wobei die Ameisensäure zerstört wird, wird nur die Essigsäure übrig bleiben.

Wenn Vitrolöl auf das Aceton einwirkt, so wird Mesitylen erzeugt, und zwar durch Reduction des Aldehyds. Aber zu dieser Reduction wird ein Theil H in C_2H_3 verwendet, so dass dasselbe sein muss $(CC_2H_3 + CC_2H)$, ein substituirtes Kohlenoxyd, welches wie ich nachher zeigen werde, die Zusammensetzungsweise aller reducirter Aldehyde ist, welche selbst substituirte Kohlensäuren sind, nur dass die Kohlenwasserstoffe in ihnen verschieden sind. Durch eine gleiche Reduction des Kohlenwasserstoffs und Substitution eines Theils des O im Aceton entsteht der Mesytiläther, $COC_2H + CHC_2H_3$, ferner das Jodmesityl, $CJC_2H + CHC_2H_3$, und das Chlorpteleyl, das dann aber $(CClC_2H + CHC_2H)$ sein muss.

Es sind diess wieder Aetherarten, die Alkohole und Aldehyde haben können, ohne dass aus ihnen ohne Zerstörung der den O vertretenden Kohlenwasserstoffe der Ameisensäure homologe Säuren gebildet werden können.

Ich gehe nun zu den Zersetzungen der Citronensäure über, um aus diesen zu zeigen, dass die von mir angenommene Constitution derselben die wahrscheinlichere sei.

a) *Sie giebt bei der trocknen Destillation Aceton, Citrakonsäure, CO_2 und CO.* Es finden hier offenbar zweierlei Zersetzungen neben einander statt. Ein Theil der Säure zer-

setzt sich in Aceton und die Zersetzungsproducte der Oxalsäure. Ein Theil des Acetons wird bei anderweitiger Zersetzung auf Kosten seines eigenen H-Gehaltes reducirt, und dieses reducirte Aldehyd verbindet sich mit einem anderen Theile der Oxalsäure zu *Citrakonsäure*, so dass neben einander *Aceton*, CO_2, CO und Citrakonsäure auftreten, wie folgende Gleichung es veranschaulich machen wird.

$$2((COC_2H_3 + COC_2H_3) + 3(CO_2 + CO, HO)) =$$
$$= \underset{\text{Aceton.}}{(COC_2H_3 + COC_2H_3)} + 2.CO_2 + 2.CO +$$
$$+ \underset{\text{Citrakonsäure.}}{(CC_2H_3 + CC_2H)} + 2(CO_2 + CO, HO)$$

Es mögen nun hier für diese Formel der *Citrakonsäure* auch einige ihrer Zersetzungen eingeschaltet werden.

Nach Cahours giebt die concentrirte Lösung des citrakonsauren Kalis mit Brom das sogenannte Tribromsixaldid und die von Gmelin sogenannte Bibrombuttersäure, *acide bibromotriconique* Cahours. Beide Zersetzungen finden neben einander statt:

1) *Für die sogenannte Bibrombuttersäure*, $(CC_2H_3 + CC_2H) + 2(CO_2 + CO, KO) + 3Br = (CBrC_2H_3 + CBrC_2H) + CO_2 + CO, KO + KBr + 2.CO_2$.

Diese Säure ist also eine Bromaldehydsäure, worin Br an die Stelle von O trat. Gmelin gab die Formel $C_8Br_2H_6O_4$, aber alle Analysen gaben zu wenig H. Die Säure $CBrC_2H_3 + CBrC_2H + CO_2 + CO, HO$ hält nur 5 At. H.

2) *Für Tribromsixaldid*,

$$CC_2H_3 + CC_2H + 2(CO_2 + CO, KO) + 8Br + 2.HO =$$
$$= \underset{\text{Tribromsixaldid.}}{COC_2H_3 + COC_2Br_3} + 2.KBr + 4.CO_2 + 3.HBr.$$

Durch Zersetzung des Kalis wird erst die Oxalsäure in CO_2 oxydirt; durch Zersetzung des HO wird $CC_2H_3 + CC_2H$ in das Aldehyd $COC_2H_3 + COC_2H$ verwandelt, welches durch den Bromüberschuss zu $COC_2H_3 + COC_2Br_3$ bromirt wird. Diese Zersetzung zu Bromsixaldid wird offenbar überwiegen, wenn die vorhandene Wassermenge grösser ist. $COC_2H_3 + COC_2Br_3$ ist offenbar das zur Hälfte bromirte Aceton.

b) Oxydirende Körper wirken auf die Citronensäure verschieden ein; je nachdem der dargebotene O energisch genug einwirkt, wird entweder nur die Oxalsäure oder auch das Aceton zersetzt.

Die *Uebermangansäure* zersetzt sie gerade auf in CO_2 und Aceton durch Zerstörung der Oxalsäure.

Die *Jodsäure* wirkt nur langsam ein und entwickelt Kohlensäure, so dass zu vermuthen ist, es werde eine Säure gebildet, die auf 1 Atom Aceton weniger als 3 At. Oxalsäure enthält.

Die *Salpetersäure* giebt Oxalsäure und Essigsäure; bei grösserer Menge entsteht nur letztere; in diesem Falle wird nämlich die Oxalsäure oxydirt, und die Essigsäure entsteht so aus dem Aceton wie oben angeführt wurde.

Braunstein und *Schwefelsäure* entwickeln damit Kohlensäure. Scheele. *Quecksilberoxyd* entwickelt damit gleichfalls CO_2, wobei es wahrscheinlich ist, dass eine mit weniger Oxalsäure verbundene Acetonsäure zurückbleibt. $COC_2H_3 + COC_2H_3$ + 1 oder 2 Atome Oxalsäure.

c) *Brom bewirkt in citronensaurem Kali die Bildung eines Oeles, das aus Bromoform und Bromoxaform besteht.* Wenn das Bromoxaform die unten anzuführende Zusammensetzung $(CO_2 + CO(C_4Br)_5, HO)$ hat, und das Bromoform $CBr_2 + CHBr$ ist, so hat man für diese Zusammensetzung folgenden Vorgang:
$(COC_2H_3 + COC_2H_3) + 3(CO_2 + CO, HO) + 10Br = CBr_2 + CMBr$ aus C_2H_3 und = Bromoform + 2.HBr, und $CBr_2 + CC_2Br_3$ aus $CO + COC_2H_3$; und $CBr_2 + CC_2Br_3 = C_4Br_5$ wobei beide Atome O zur Zersetzung von $2(CO_2 + CO)$ in in $4.CO_2$ verbraucht werden, und das dritte Atom $CO_2 + CO$ mit C_4Br_5 zu $CO_2 + COC_4Br_5, HO$ dem Bromoxaform zusammentreten, d. h. ebenfalls zu einer substituirten Kohlensäure.

Das Bromoxaform ist daher eine der Ameisensäure homologe Säure, $CO_2 + COC_4Br_5, HO$, in der das Glied C_4Br_5 den Kohlenwasserstoff vertritt. C_4Br_5 ist aber $CBr_2 + CC_2Br_3$, daher zersetzt sich das Bromoxaform mit Kali nach folgender Gleichung in

$$CO_2 + CO(CBr_2 + CC_2Br_3)HO + 2.KO =$$
$$= CO_2 + CO,KO + CO_2 + CO,KO + (CBr_2 + CHBr)$$
Oxalsaures Kali. Chloroform.

Die *Trichloressigsäure* zersetzt sich mit überschüssigem Kali ähnlich, nur wird hier bei der Bildung des Chloroforms das Atom O des zersetzten HO zur Bildung von CO_2 statt zur Bildung von CO verwendet.

$$CO_2 + COC_2Cl_3, HO + 2.KO =$$
$$= 2(KO, CO_2) + (CCl_2 + CHCl)$$
Chloroform.

Die *Zersetzungen der Citronensäure mit Chlor* lassen sich vor der Hand nicht durch Gleichungen geben, und sind von Plantamour wohl kaum sicher ermittelt; denn erfolgt die Zersetzung der concentrirten Säure ohne Entwicklung von Kohlensäure, so muss sich in der Flüssigkeit Oxalsäure vorgefunden haben, was nicht ermittelt wurde. In diesem Falle kann sein Oel nicht 8 oder 10 Atome C enthalten, sondern nur 6. Es könnte daher eben so gut $COC_2Cl_3 + COC_2Cl_3$ als $C_8Cl_6O_2$ sein.

d) *Vitriolöl* entwickelt damit CO_2 und CO, durch Zersetzung der Oxalsäure, und bildet eine gepaarte Schwefelsäure, die nicht näher untersucht wurde. Sie ist vielleicht eine schwefligsaure Aldehydsäure. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich der Geruch nach Aceton.

Alle diese Zersetzungen nun sprechen von der Existenz des Acetons und der Oxalsäure in der Citronensäure. Ob dem Aceton wirklich die gegebene Formel zukomme, davon soll weiter unten die Rede sein.

3) Von der Weinsäure und der Zuckersäure.

Giebt man denselben folgende Formeln

$(COH + COH) + CO_2 + CO, HO$, Weinsäure,

$2(COH + COH)CO_2 + CO, HO$, Zuckersäure,

welche auch den angenommenen Formeln $C_8H_6O_{12}$; $O_{12}H_6O_{16}$ und ihren Sättigungscapicitäten entsprechen, so ersieht man die Verwandtschaft dieser Säuren, und warum letztere in erstere überführt werden kann. Das darin enthaltene Aldehyd ist das Aldehyd der *Ameisensäure, welches* noch nicht

für sich bekannt ist, weil es sich leichter oxydirt als die Oxalsäure.

Diese Zusammensetzung erklärt, warum oxydirende Mittel bei Zuckersäure entweder Weinsäure und Kohlensäure oder Ameisensäure, bei beiden Säuren Ameisensäure und Oxalsäure, oder blos Kohlensäure allein geben, nämlich das vollständige Oxydationsproduct beider.

Diese Formel erklärt noch mehr. Die weinsauren Salze z. B. von der Formel des tartersauren Antimonoxydkalis

$$(COH + COH) + CO_2 + CO, SbO_3, HO +$$
$$(COH + COH) + CO_2 + CO, KO$$

verlieren bei 100⁰ das obige freistehende, dem SbO_3 zugehörige HO. Bei 200⁰ verlieren sie noch 2 Atome HO; hier erfolgt offenbar eine Reduction des Aldehyds, und es entstehen die Salze der Säure $(CO + CH) + CO_2 + CO, HO$ beim Brechweinstein

$$(CO + CH, CO_2 + CO,)SbO_3 +$$
$$(CO + CH, CO_2 + CO, KO,$$

welche Säure aber bei Wasserzutritt sich durch dessen Zersetzung wieder in Weinsäure verwandelt.

Was die Sättigungscapacität dieser Säuren anbelangt, so ist sie für die Weinsäure den bisherigen Erfahrungen entsprechend. Aber Heintz stellte ein Bleisalz von ihr dar, worin die doppelte Menge Pb enthalten war, und noch 2 Atom H weniger, nämlich $C_8H_2Pb_4O_{12}$. Dieser Sache liegt gewiss ein anderer Umstand zu Grunde als die Sättigungscapacität. Wir wissen, dass beide Säuren Kupfer- und Silberoxydsalze reduciren. Diese Reduction erfolgt ohne Zweifel durch das Aldehyd, das sich, wie schon gesagt, leichter oxydirt als die Oxalsäure. Es entsteht durch Oxydation des Aldehyds *ohne Substitution*, ohne Zweifel das Aldehyd $COH + CO$, von welchem weiter unten *speciell* die Rede sein wird. Dadurch geht die Weinsäure in $COH + CO, CO_2 + CO, HO$ und die Zuckersäure in $2(COH + CO), CO_2 + CO, HO$ über. Es ist zwar mit Sicherheit kein Bleioxydul Pb_2O bekannt, aber längere Zeit war es auch bei Ag nicht der Fall. Nimmt man aber ein solches an, so erhielt Heintz bei der Weinsäure ein Salz dieses Oxyduls mit dieser Säure, welches sich unter Oxydation des H im Alde-

hyde der Weinsäure und unter Reduction des PbO zu Pb_2O bildete, denn

$$2(COH + COH + CO_2 + CO, HO) + 4.PbO =$$
$$= 2(COH + CO + CO_2 + CO, Pb_2O) + 2.HO =$$
$$= C_8H_2Pb_4O_{12} + 2.HO.$$

bei der Abscheidung des Pb_2O zersetzt dieses HO und die Säure wird unter Aufnahme von HO wieder hergestellt.

Auf ähnliche Weise muss es sich mit der Zuckersäure verhalten. Nach den bisherigen Erfahrungen bildet die Säure saure und neutrale Salze:

a) $$2(COH + COH) + CO_2 + CO, MO +$$
$$2(COH + COH) + CO_2 + CO, HO =$$
$$= C_{12}H_9MO_{12} \text{ und}$$

b) $$2(COH + COH)CO_2 + CO, MO) =$$
$$= C_6H_4MO_6.$$

Aber Heintz erhielt auch die Verbindung

a) $C_{12}H_6Pb_4O_{12}$ und sogar

b) $C_{12}H_4Pb_6O_{12}$.

Aller Wahrscheinlichkeit nach sind nun diese Verbindungen ebenso

a) $= (COH + CO + COH + COH)CO_2 + COPb_2O$,

b) $= 2(COH + CO)CO_2 + COPb_2O + Pb_2O$,

dass COH + CO ein Aldehyd ist, werde ich weiter unten beweisen, und dass es demnach auch die Säuren

1) $(COH + CO) + CO_2 + CO, HO$ und

2) $2(COH + CO)CO_2 + CO, HO$

3) $COH + CO, 2(CO_2 + CO, HO)$

geben muss, welche 1) und 2) wahrscheinlich entstehen, wenn Kupferoxyd auf weinsaures Kali und zuckersaures Kali einwirkt und es dabei reducirt wird, wo sie dann vielleicht vom Kali würden abgeschieden werden können. Die Säure entspricht der *Glykolsäure.*

Uebrigens aber will ich bemerken, dass *meine Formeln,* welche die Constitution der Weinsäure und Zuckersäure ausdrücken sollen, gewiss ihr chemisches Verhalten eben so gut erklären, wie die von Heintz; *und was ihre Einfachheit betrifft,* so möge man urtheilen, da ich sie hier nebeneinander anführe.

Heintz' Formel für Weinsäure:

$$\left.\begin{array}{l} C_2O_2 \\ \left.\begin{array}{l}C_2O_2\\H\end{array}\right\} O_2 \\ \quad H \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}C_2O_2\\C_2O_2\\H\\H\end{array}\right\} O_2$$

Meine Formel $(COH + COH) + CO_2 + CO, HO$.

Heintz' Formel für Zuckersäure:

$$\left.\begin{array}{l} C_2O_2 \\ \left.\begin{array}{l}C_2O_2\\H\end{array}\right\} O_2 \\ \quad H \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}C_2O_2\\C_2H_2\\H\\H\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}C_2O_2\\C_2H_2\\H\\H\end{array}\right\} O_4$$

Meine Formel $2(COH + COH)CO_2 + CO, HO$.

Es ist zu bemerken, dass beide Säuren bei der trocknen Destillation Essigsäure geben. Diess kommt nicht davon her, dass darin etwa schon CH_2 oder C_2H_2 enthalten, ebensowenig, wie in der Oxalsäure COH enthalten ist, wenn sie dei der Destillation neben CO_2 auch $CO_2 + COH, HO$ Ameisensäure giebt. *Auf nassem Wege wird es nur gelingen, aus diesen Säuren Essigsäure herzustellen,* wenn solche Processe angewendet werden, wie bei der Bildung der Bernsteinsäure aus ihr, wenn also H eingeführt wird.

4) Von der Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure.

Die beiden letzteren sind bekanntlich künstlich dargestellt worden. Sowie die Zersetzung der vorhergehenden Säuren namentlich durch oxydirende Mittel den Formeln entsprechen, so auch hier. Was die *Glykolsäure* betrifft, so wird noch weiter unten von ihr die Rede sein.

D. Von der Reduction der Aldehyde und der Alkohole für sich.

Ich werde nachher zeigen, dass alle reducirten Aldehyde z. B. $(COH + COC_2H_3 - HO) = (CO + CC_2H_3)$ entsprechend den reducirten Kohlensäuren $(CO_2 + CO_2 - 2O) = (CO + CO)$ Alkohole geben können und müssen. In den reducirten Aldehydsäuren, z. B. der Bernsteinsäure, wo $(CH + CC_2H_3)$ mit $2(CO_2 + CO, HO)$ verbunden ist und wo die Reduction, wie angeführt wurde, durch disponirten H geschah, vertritt $CH + CC_2H_3$ die Stelle dieses reducirten

Aldehyds. Es ist der reducirte Alkohol ($COH + CHC_2H_3 + HO - 2HO = CH + CC_2H_3$. Um alles dieses zu beweisen, muss ich damit beginnen, darzuthun, *dass diese Reduction der Aldehyde wirklich stattfinde.*

Die Bildung des *Carbothialdins* mit Aldehydammoniak und CS_2 ist hiervon das einfachste Exempel. Man hat aus

$$COH + COC_2H_3 + HAd + CS_2 = (CAd + CC_2H_3 + CS_2) + 2HO$$

Carbothialdin.

Ein anderes Exempel giebt die Bildung des *Thialdins*, welches aus Aldehyd, Schwefelammonium und CS_2 entsteht und das $(CAd + CC_2H_3) + 2(CS + CC_2H_3, HS)$ ist.

Während erstere Verbindung eine neutrale Verbindung des Amids ($CAd + CC_2H_3$) mit der Säure CS_2 ist, so kann es sich mit noch mehr einer andern Säure verbinden, daher löst es sich in HCl, einer Säure auf, die auf keinen Componenten derselben zersetzend wirkt.

Das Thialdin ist seiner Zusammensetzung nach sowohl Säure als Basis. Als Amid des Alkohols $CO + CC_2H_3, HO$ kann es sich mit Säuren verbinden. Der mit dem Amide verbundene Alkohol des *substituirten Kohlenoxyds* ($CS + CC_2H_3, HS$) ist ebenso eine Säure wie die entsprechende substituirte Kohlensäure ($CSH + CHC_2H_3, HS$), das sogenannte Mercaptan es ist; demzufolge muss es folgende Verbindungen des Thialdins geben können.

1) $(CAd + CC_2H_3, HCl) + 2(CS + CC_2H_3, HS)$.
2) $(CAd + CC_2H_3, NO_5, HO) + 2(CS + CC_2H_3, HS)$.
3) $(CAd + CC_2H_3, NO_5, MO) + 2(CS + CC_2H_3, HS)$.
4) $(CAd + CC_2H_3, NO_5MO) + 2(CS + CC_2H_3, MS)$.

Hiervon sind die Verbindungen 1) und 2) bekannt.

Die Base, die hier mit ihrem Schwefelalkohol verbunden ist, ist das eigentliche Aethylenamid $CAd + CC_2H_3$; wenn sie mit ihrem Sauerstoffalkohol verbunden ist, wäre sie $(CAd + CC_2H_3) + 2(CO + CC_2H_3, HO)$ und würde den Charakter einer Basis und einer Aminsäure zugleich haben. Es zeigt sich hier die Wiederholung des Verhaltens der substituirten Kohlensäuren, deren Amide sich gleichfalls mit ihren Säuren zu Aminsäuren verbinden, und aus diesem Grunde gab ich der Mellithsäure obige Formel; denn

analoger Weise möchte dasselbe Verhalten bei den noch niedrigeren Oxydationsstufen des Kohlenstoffs eintreffen.

So wie nun aber aus dem Aldehyd durch Reduction vermittelst HAd ($CAd + C_2H_3$) entsteht, so entsteht aus dem demselben Aldehyd entsprechenden Alkohol COH $+ CHC_2H_3 + HO$ bei Einwirkung von Körpern, die das Wasser stark anziehen, z. B. von concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss, der *reducirte Alkohol* $CH + CC_2H_3$, ebenfalls ein *substituirtes Kohlenoxyd*, wenn der Alkohol ($COH + CHC_2H_3, HO$) die substituirte Kohlensäure ist. Es entsteht das *ölbildende Gas*

$$(COH + CHC_2H_3, HO) + x(SO_3, HO) =$$
$$= (CH + CC_2H_3) + x(SO_3, HO) + 2.HO,$$

was aber ebensogut als *reducirtes Aldehyd* betrachtet werden kann.

Von seinen *Derivaten*, welche für sich bekannt sind, sollen nun folgende angeführt werden. *Sie entstehen durch Substitution*:

($CH + CC_2H_3$) ölbildendes Gas,
($CBr + CC_2H_3$) Bromacetyl,
$CJ + CC_2H_3$ Jodacetyl,
$CCl + CC_2H_3$ Chloracetyl,
$CO + CC_2Cl_3$ Chloroxäthos,
$CCl + C(C_2H_2Cl)$ sogenanntes Chlorformyl,
$CCl + C(C_2Cl_2H)$ Aether von Ueberchlorformyl,
$CAd + CC_2H_3$ im Carbothialdin,
$CS + CC_2H_3$ im Thialdin,
$CO + CC_2H_3$ Aethylenoxyd.

Von diesen Verbindungen sind nun wieder die folgenden bekannt. Sie verhalten sich zu den ersteren, wie die *Alkohole* zu den *Aethern*. Erstere sind also die Aether der substituirten Kohlenoxyde, folgende ihre Alkohole. Die das HO vertretende zugehörige Säure lässt sich den letztern so entziehen, wie das Wasser oder die Säure den gewöhnlichen mit HO verbundenen Aethern, wodurch die vorhergegebenen Aether frei werden.

($CJ + CC_2H_3$) + HJ. Zweifach-Jodvine.
($CBr + CC_2H_3$) + HBr. Zweifach-Bromvine.

]l + CC_2H_3) + HCl. Zweifach-Chlorvine. Oel des ölerzeugenden Gases.

i + CC_2H_3) + HS. Zweifach-Schwefelvine, auch im Thialdin.

.d + CC_2H_3) + CS_2. Carbothialdin.

+ CC_2Cl_3, HCl. Hydrochlorat de Chlorätherose.

ı + CC_2H_3), HO ist unbekannt, *sofern die Körper, welche duction des Aldehyds* $COH + COC_2H_3$ *zu* $CO + CC_2H_3$ *Wasserbildung veranlassen, auch das Hydratwassr dieses ls entziehen werden.*

n Uebrigen ist ($CO + CC_2H_3$) im Lactid enthalten, so entsteht, wie das reducirte Aldehyd CO + CH in 'einsäure beim Erhitzen ihrer Salze.

e Milchsäure $COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + COH, HO)$
ıhydrid $CCOH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + COH)$
das Lactid $CO + CC_2H_3 + 2(CO_2 + COH)$ und
actamid von Pelouze ($CAd + CC_2H_3 + CO_2 + COH$)
ı + COH, HO.

'a ist also nicht *lactaminsaures* Ammoniak.

)as Lactid regenerirt die Milchsäure durch Wassetzung auf dieselbe Weise wie die Säure ·CH)CO_2 + CO, in den weinsauren Salzen, wenn sie Erhitzung 1 At. H und O der eigentlichen Weinverloren haben.

a aus $CAd + CC_2H_3, CS_2$ dem Carbothialdin wieder ;d entstehen kann, so würde diess wohl auch mit CC_2H_3 durch Wasserzersetzung der Fall sein, und d daher zweifelhaft erscheinen, ob diese Verbindung ;enwart von Wasser existiren kann. Der Perchlorvinist aus ($CCl + CC_2Cl_3$) durch Aufnahme von Chlor stellt worden; das substituirte Kohlenoxyd ging in .bstituirte Kohlensäure über; aber auch aus dem ölıden Gase $CH + CC_2H_3$ hat man neuerdings die *Aether-'elsäure* hergestellt,

$$(CH + CC_2H_3) + 2(SO_3xHO) + HO =$$
$$= \underbrace{(COH + CHC_2H_3, SO_3}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + SO_3, HO, xHO$$

welcher *dann Alkohol regenerirt wurde.*

Die reducirten Alkohole, Aldehyde machen also v lich *substituirte Kohlenoxyde* aus, wie sie selbst *substit Kohlensäuren*, und diese nun ziemlich *einfachen sich s an die Thatsachen haltenden Untersuchungen geben uns eine klarere Ansicht über die Natur der Kohlenwasserstoffe und sogenannten Oxyde.* Demnach wenn der sogenannte *A wasserstoff* = C_4H_6

= $CH_2 + CHC_2H_3$ analog $CO_2 + CO_2$,

so ist $COH + CHC_2H_3$ Aether

$COH + CHC_2H_3, HO$ Alkohol und ölbilde Gas = C_4H_4 ist

= $CH + CC_2H_3$ analog $CO + CO$,

dessen Substitutionsproducte so eben angeführt worden

Das Aceton entspricht dem Kohlenwasserstoff CH($+ CHC_2H_3$, und das reducirte Aceton ist $CC_2H_3 + CC$

Warum beim Behandeln des Acetons mit Vit $CC_2H_3 + CC_2H$ Mesytyl entsteht, ist schon oben ange worden. Mit O sind nun folgende Substitutionen in

$CHC_2H_3 + CHC_2H_3$ möglich, nämlich:

$COC_2H_3 + CHC_2H_3$ Aether, und + HO Alkohol

$COC_3H_3 + ClC_2H_3$ Aldehyd, Aceton.

Wenn die Kerntheorie genöthigt ist, zusammenges Verbindungen sehr weit von einander zu schieben, z. B. für Stilbin einen Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{12}$ anzu men, so soll folgende Zusammenstellung der *Benzoës Derivate* mit Klarheit zeigen, dass nur die Substitution Reduction der Kohlenwasserstoffe der Aldehyde, A hole es verursacht, dass manche derselben aus der Be säurereihe zu treten scheinen.

1) *Reihe der substituirten Kohlensäuren.*

Modus: $CO_2 + CO_2$

$CH_2 + CH(C_{12}H_5)$ Toluol, aus wel Cannizzaro Bittermandelöl dargestellt hat.

$COH + CH(C_{12}H_5)$ Benzoëäther.

$CAdH + CH(C_{12}H_5)$ Toluidin.

$COH + CH(C_{12}H_5), HO$ Benzalkohol.

$COH + CO(C_{12}H_5)$ Benzaldehyd. Bittermandelöl.

$CO_2 + CO(C_{12}H_5)HO$ Benzoësäure.

$COH + CO(C_{12}H_5) + CO_2 + COH, HO$ Mandelsäure. Aldehydsäure.

$COH + COC_{12}H_5 + CO_2 + CO(C_{12}H_5)HO$ Stilbinige Säure, Aldehydsäure?

$CO_2 + CAd(C_{12}H_5)$ Benzamid.

$CO_2 + CAd(C_{12}H_5) + CO_2 + COC_{12}H_5, HO$ Benzaminsäure.

Subsitutionsproducte des Aldehyds und der Benzoësäure.

$COS + CO(C_{12}H_5)$ Schwefelbenzoyl.
$COJ + CO(C_{12}H_5)$ Jodbenzoyl.
$COCl + CO(C_{12}H_5)$ Chlorbenzoyl.
$COBr + CO(C_{12}H_5)$ Brombenzoyl.
$COCy + CO(C_{12}H_5)$ Cyanbenzoyl.
$CSH + CS(C_{12}H_5)$ Schwefelbenzoyl.

Ich übergehe diejenigen Verbindungen, in denen ein Theil H in $(C_{12}H_5)$ selbst durch Cl, Br u. s. w. substituirt ist.

Substitutionen des Alkohols.

$COH + CH(C_{12}H_5)HO$ Benzalkohol.

$CClH + CH(C_{12}H_5)$ Chlortoluol, aus welchem Cannizzaro *essigsaures Benzyloxyd*, den *Aether* und das *Bittermandelöl* darstellte.

$CClH + CH(C_{12}H_5)HCl$ Chloralkohol.

$CCl_2 + CClC_{12}H_5, HCl$ Hydrochlor-Trichlor-Toluol, entspricht der Benzoësäure.

$CCl_2 + CCl(C_{12}H_3Cl_2)HCl$ Bihydrochlor-Quintichlortoluol. Chlorbenzoësäure mit Substitution von 2 H durch 2 Cl in $(C_{12}H_5)$.

$CCl_2 + CCl(C_{12}H_3Cl_2)3.HCl$ Trihydrochlorquintichlortoluol.

$CCl_2 + CCl(C_{12}H_3Cl_2)$ Sexichlortoluol. Aether der vorhergehenden beiden Verbindungen.

2) *Reihe der substituirten Kohlenoxyde.*

Modus: $CO + CO$.

Der reducirte Kohlenwasserstoff $CH_2 + CH(C_{12}H_5)$ ist: $CH + CC_{12}H_5$, entstehend analog $CH + CC_2H_3$; und $CH + CC_{12}H_5$ = Stilbin.

$CCl + CC_{12}H_5$ *Chlorstilben*-Aether.

$CCl + CC_{12}H_5 + CH + CC_{12}H_5$ Chlorstilben-Aether.
$CCl + CC_{12}H_5 + CH + CC_{12}H_5, HCl$ Hydrochlor-Chlorstilben-Aether-Alkohol.
$2(CCl + CC_{12}H_5) + HCl$ Hydrochlorbichlorstilben-Alkohol-Aether.
$CS + CC_{12}H_5, HS$ Schwefelbenzen-Alkohol.
$(CS + CC_{12}H_5) + (CN + CC_{12}H_5)$ Thionessal.
$(CO + CC_{12}H_5) + (CN + CC_{12}H_5)HO$ Imabenzil.
$CO + CC_{12}H_5 + CAd + CC_{12}H_5$ Benzoinam.
$CH + CC_{12}H_5 + 2(CN + CC_{12}H_5)$ Benzoinamid.
$CH + CC_{12}H_5 + (CN + CC_{12}H_5) + (CAd + CC_{12}H_5)$ Hydrobenzamid.
$\acute{C}Ad + CC_{12}H_5 + 2(CS + CC_{12}H_5)HS$ Thiobenzaldin.
$CN + CC_{12}H_5 + 2(CO + CC_{12}H_5)$ Azobenzil.
$CN + CC_{12}H_5$ Benzonitril $= CyC_{12}H_5 = CCy(C_2H_3 + C(C_4H)_2)$

Das Benzen dagegen ist $COC_{12}H_5 + COC_{12}H_5$, entsprechend dem Aceton und sich auf gleiche Weise verhaltend und analog entstehend. Es giebt mit Kali-Kalk Benzoësäure und Benzin.

$$COC_{12}H_5 + COC_{12}H_5 + KO, HO$$
$$= \underset{\text{Benzoësaures Kali.}}{(CO_2 + COC_{12}H_5, KO)} + \underset{\text{Benzin.}}{C(HC_2H_3 + C(C_4H)_2)}$$

Da der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_5$ in allen diesen Verbindungen $CC_2H_3 + C(C_4H)_2$ ist, entsprechend

$CO_2 + CO$,
$(CH_2 + CH) = C_2H_3$ in der Essigsäure;
$(CH_2 + CC_2H_3) = C_4H_5$ in der Metacetonsäure, von welchen Kohlenwasserstoffen unten die Rede sein wird, so können aus der Benzoësäure, wenn derselbe abgeschieden wird, bei H-Aufnahme wie im vorliegenden Falle, $CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$, d. h. Benzin oder Fune, bei O-Aufnahme Carboläther, $COC_2H_3 + C(C_4H)_2$ und bei Gegenwart von HO Carbolsäure, $COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$ entstehen. So giebt das benzoësaure Kupferoxyd bei der trocknen Destillation die Carbolsäure, indem wohl erst Benzin entsteht, welches dem CnO O entzieht, worauf der gebildete Carboläther mit auf audere Weise gebildetem Wasser in den Carbolalkohol oder die Carbolsäure übergeht.

(Fortsetzung folgt.)

IV.

Ueber Fumarsäure und Maleïnsäure. Gebromte Bernsteinsäure, Maleïnsäure und Aepfelsäure.

Im Hinblick auf die Umwandlungsfähigkeit der Bernsteinsäure in Aepfelsäure und Weinsäure (s. dies. Journ. LXXXII, 313. 315) hat A. Kekulé Versuche angestellt, ob sich nicht Fumar- oder Maleïnsäure auf analoge Art in zwei der Aepfel- und Weinsäure entsprechende und um 2 Atome Wasserstoff ärmere Säuren verwandeln lassen würden (Ann. d. Chem. u. Pharm. I. Supplem. p. 128).

Das Experiment hat zwar der Voraussetzung nicht entsprochen, aber das bemerkenswerthe Ergebniss geliefert, dass die Fumar- und Maleïnsäure sich in Bernsteinsäure umwandeln lassen und zwar vermittelst einer chemischen Reaction, die bis jetzt einzig in ihrer Art ist.

Wenn man nämlich Fumarsäure mit Wasser und Brom im Wasserbad erwärmt, so wird das Brom aufgenommen und nach dem Erkalten erhält man Krystalle der *Bibrombernsteinsäure.* Dieser Uebergang veranschaulicht sich einfach so:

$$\underset{\text{Fumars.}}{C_8H_4O_8} + 2Br = \underset{\text{Bibrombernsteins.}}{C_8H_4Br_2O_8}$$

Es addirt sich hier also das Brom zu den Elementen der Fumarsäure, was bei den organischen Säuren bisher ohne Beispiel ist, und das Product ist identisch mit dem Substitutionsproduct eines andern Körpers — wofür ebenfalls noch kein Beispiel existirt.

Die Identität dieser Bibrombernsteinsäure mit der aus Bernsteinsäure dargestellten zeigt sich besonders in der gleichen Zersetzung ihres Silbersalzes, welches, wie jenes, inactive Weinsäure liefert.

Eine weitere ungewöhnliche Einwirkung zeigt das Verhalten des Bromwasserstoffs und des Wasserstoffs im statu nascendi gegen Fumarsäure. Es scheint der Bromwasserstoff sich ebenfalls direct *mit der Fumarsäure* zu vereinigen

und damit die Monobrombernsteinsäure, $C_8H_5BrO_8$, zu bilden. Indess hat die Identität der letztern zufolge der Unvollkommenheit und Trägheit der Reaction noch nicht sicher festgestellt werden können. Leicht dagegen gelingt die Assimilation des Wasserstoffs.

Wenn Fumarsäurelösung mit Natriumamalgam vermischt oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt wird, so verwandelt sich dieselbe in kurzer Zeit in Bernsteinsäure: $C_8H_4O_8 + 2H = C_8H_8O_8$. Diese Reaction ist bis jetzt eben so isolirt, wie die oben erwähnte der Assimilation des Broms. Doch scheint sie nicht unerhört zu sein, sondern nur wenig beobachtet, weil wenig versucht, denn der Verf. hat an der Itaconsäure dasselbe Verhalten gefunden.

Die *Maleïnsäure* theilt mit der ihr isomeren Fumarsäure dasselbe Verhalten gegen Brom, aber es entsteht neben der Bibrombernsteinsäure zugleich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff und eine in Wasser leichter lösliche Säure, von welcher weiter unten die Rede sein wird. Auch die auf diese Art gewonnene Bibrombernsteinsäure liefert inactive Weinsäure.

Ebenso wandelt Natriumamalgam die Maleïnsäure direct in Bernsteinsäure, aber Jodwasserstoffsäure ändert sie zuerst in Fumarsäure um. Noch leichter bewerkstelligt sich die letztere Verwandlung durch einmaliges Aufkochen der Maleïnsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Obwohl aus den vorstehend beschriebenen Versuchen keinerlei Aufschluss über die Ursache der Verschiedenheit zwischen Fumar- und Maleïnsäure erwächst, so ergiebt sich doch ein Aufschluss über die Beziehungen zwischen ihnen und der Bernsteinsäure und Weinsäure.

Abgesehen von der grossen Differenz in den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Aethylens glaubt der Verf. dasselbe mit der Fumarsäure parallelisiren zu dürfen, wenn man nachstehende Reactionen vergleicht — vorausgesetzt, dass man die zur Zeit üblichen rationellen Formeln bei Seite schiebt und die empirische derselben beibehält:

Aethylen.	Alkohol.	Fumars.	Aepfelsäure.
$C_4H_4 + 2\dot{H}$	$= C_4H_6O_2$	$C_8H_4O_8 + 2\dot{H}$	$= C_8H_6O_{10}$
	Aethylenbromid.		Bibrombernsteinsäure.
$C_4H_4 + Br_2$	$= C_4H_4Br_2$	$C_8H_4O_8 + 2Br$	$= C_8H_4Br_2O_8$
	Aethylbromid.		Monobrombernsteins.
$C_4H_4 + HBr$	$= C_4H_5Br$	$C_8H_4O_8 + HBr$	$= C_8H_5BrO_8$
	Aethylwasserstoff.		Bernsteins.
$C_4H_4 + 2H$	$= C_4H_6$	$C_8H_4O_8 + 2H$	$= C_8H_6O_8$
	Glykol.		Weinsäure.
$C_4H_4 + 2\ddot{H}$	$= C_4H_6O_2$	$C_8H_4O_8 + 2\ddot{H}$	$= C_8H_6O_{12}$

Die Fumarsäure verhält sich also in eben der Weise als Radical der Weinsäure, wie das Aethylen das Radical des Glykols ist, und sie steht zur Aepfelsäure in derselben Beziehung wie das Aethylen zum Alkohol etc.

Legt man die rationellen Formeln der Fumarsäure und Weinsäure zu Grunde, so ergiebt sich folgende Uebersicht

Aethylen.	Fumarsäure.		
C_4H_4	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$		
Aethylenbromid.	Bibrombernsteinsäure.	Aethylwasserstoff.	Bernsteinsäure.
$C_4H_4Br_2$	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br_2\\O_4\end{matrix}$	C_4H_6	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H_2\\O_4\end{matrix}$
Bromwasserstoffs. Glykol.	Monobromäpfelsäure.	Alkohol.	Aepfelsäure.
$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\O_6\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\O_6\end{matrix}$
Glykol.	Weinsäure.		
$\begin{matrix}H\\C_4H_4\\H\end{matrix}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$		

Die bis dahin noch nicht dargestellte Monobromäpfelsäure hat der Verf. leicht aus Fumarsäure und aus Bernsteinsäure gewonnen und aus ihr hat er rückwärts wieder die Aepfelsäure dargestellt.

Die wenigen bekannten Thatsachen über das Verhalten der *Bibrombernsteinsäure* veranlassten den Verf. zu einer genaueren Untersuchung ihrer Salze und deren Zersetzungsproducte (Ann. d. Chem. *u. Pharm. I. Suppl. p. 351).*

Die dazu erforderliche Säure wurde nach früher angegebenen Methoden (dies. Journ. LXXXII, 315) sowohl aus der Bernsteinsäure als auch aus der Fumarsäure dargestellt und der Verf. bemerkt nur noch, dass man in jedem Rohr nicht mehr als 12 Grm. Bernsteinsäure mit 12 C.C. Wasser und 11 C.C. Brom erhitzen solle, und dass die unreine braune Bernsteinsäure bessere Ausbeute giebt als die reine weisse. Im günstigsten Fall erhält man nur $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge, weil sich ausser Kohlensäure, Bromwasserstoff, Bromoform noch andere Nebenproducte bilden.

Die Bibrombernsteinsäure lässt sich auch, wie unten erwähnt werden soll, auf andere Weise aus der Fumarsäure gewinnen als nach der früher angegebenen Methode.

Die *Salze der Bibrombernsteinsäure* sind zweibasig und krystallisiren zum Theil ziemlich gut. Saure Salze scheinen nicht zu existiren. Sie zersetzen sich in kochendem Wasser alle, aber die Zersetzungsproducte sind verschieden je nach der Base, an welche die Säure gebunden war.

Das *Ammoniaksalz* $(\dot{N}H_4)_2C_8H_2Br_2O_6$ erhält man bei langsamem Verdunsten in grossen durchsichtigen Krystallen, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Das *Natronsalz*, $\dot{N}a_2C_8H_2Br_2O_6 + 8\dot{H}$, scheidet sich aus Wasser in undeutlichen Krystallen, aus siedendem Alkohol in grossen perlglänzenden Blättern aus, die an trockner Luft verwittern und sich sehr leicht in Wasser lösen.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}a_2C_8H_2Br_2O_6 + 4\dot{H}$, bildet sternförmig gruppirte Prismen, durch Alkohol aus wässriger Lösung gefällt ein weisses Pulver. Es verliert bei 100^0 kein Wasser, sondern wird erst bei 150^0 wasserfrei.

Das *Bleisalz* fällt nieder, wenn Ammoniak zu der Mischung von Bleizucker mit dem Ammoniaksalz gesetzt wird.

Das *Silbersalz* ist schon früher beschrieben (s. dies. Journ. LXXXII, 313).

Der *Aether der Bibrombernsteinsäure* $(C_4H_5O)_2C_8H_2Br_2O_6$ entsteht leicht, sowohl durch Behandlung einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas, als auch durch Zersetzung des Bibromsuccinylchlorids (s. unten).

Zusatz von Wasser fällt ihn als Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt. Aus Aether oder Weingeist kann er umkrystallisirt und in schönen Prismen erhalten werden.

Die *Zersetzungen der Bibrombernsteinsäure*, wenn ihre neutralen Salze in Wasser gekocht werden, vollziehen sich nach folgenden Gleichungen:

a) $C_8H_4Br_2O_8 + 2\dot{H} -$ $HBr = C_8H_5BrO_{10}$ Monobromäpfelsäure.

b) $C_8H_4Br_2O_8$ $- HBr = C_8H_3BrO_8$ Monobrommaleïnsäure.

c) $C_8H_4Br_2O_8 + 4\dot{H} - 2HBr = C_8H_9O_{12}$ Weinsäure, isomere.

In der Regel finden diese Zersetzungen gleichzeitig neben einander statt, indessen lässt sich jede derselben an gewissen Salzen vorzugsweise beobachten. Beim Natronsalz z. B. tritt die Zersetzung nach a, beim Barytsalz die nach b, beim Silbersalz bekanntlich die nach c ein.

Monobromäpfelsäure. Die in der Kälte mit kohlensaurem Natron gesättigte Bibrombernsteinsäure wird beim Kochen sofort zerlegt. Es bildet sich Bromnatrium und bromäpfelsaures Natron, indem die Flüssigkeit saure Reaction annimmt. Beim Eindampfen erstarrt sie zu einem Krystallbrei, der durch Alkohol gewaschen und aus Wasser mehrmals umkrystallisirt wird, wobei man entweder kleine Schuppen oder durchsichtige Nadeln erhält.

Das bei 100° gereinigte getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $(\dot{Na}\dot{H})C_8H_3BrO_8$, d. h. es ist das *saure Natronsalz der Monobromäpfelsäure.* Es löst sich leicht in Wasser und wenig in Alkohol. Wird die Lösung desselben gekocht und dabei mit Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, so scheidet sich *weinsaurer* Kalk aus. Digerirt man sie mit Natriumamalgam, so bildet sich *Bernsteinsäure.*

Sättigt man das saure Natronsalz mit kohlensaurem Natron oder einer andern Base, so erhält man ein unkrystallisirbares neutrales Salz, welches zufolge seines Verhaltens gegen Silbersalz Brommaleïnsäure zu enthalten scheint. Darnach müsste durch blosse Absättigung die Bromäpfelsäure 2 Atome Wasser verloren haben und dann erklärt

sich auch daraus die Bildung der Bernsteinsäure bei Einwirkung des Natriumamalgams.

Monobromäpfelsaures Bleioxyd scheidet sich bei Vermischung des sauren Natronsalzes mit Bleizuckerlösung als amorphes fast unlösliches Pulver aus $\dot{Pb}_2C_8H_3BrO_8$, welches aus heisser Bleizuckerlösung umkrystallisirt werden kann. Das krystallisirte Salz verliert bei 170° 4,94 p.C. Wasser und besteht darnach aus $\dot{Pb}_2C_8H_3BrO_8 + 2\dot{H}$. (Die Rechnung verlangt 4,11 p.C.)

Ob die Monobromäpfelsäure isolirbar ist, steht noch nicht fest.

Brommaleïnsäure. Wird die neutrale Lösung des bibrombernsteinsauren Baryts gekocht, so wird sie sauer, es scheidet sich ein wenig des mit dem weinsauren isomeren Barytsalzes ab und die Lösung liefert hinlänglich eingedampft ein in weissen Warzen krystallisirendes Barytsalz, von welchem man bei Zusatz von Alkohol zur Mutterlauge noch mehr erhält. Durch Waschen mit Alkohol befreit man es vom Brombaryum und durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es rein. Dieses Barytsalz, das Hauptproduct bei jener Zersetzung, hat zwar zufolge zahlreicher Analysen eine sehr nahe mit dem bromäpfelsauren Baryt übereinstimmende Zusammensetzung, wird aber vom Verf. als saures *brommaleïnsaures* angesehen, dessen Zusammensetzung im Fall eines Wassergehalts mit dem des bromäpfelsauren identisch ist. Nun ist zwar das fragliche Barytsalz vor der Analyse bei 100° getrocknet worden, aber hierbei verliert es einerseits nicht alles Wasser, andererseits schon etwas seiner Säure; daher das mangelhafte Zusammenstimmen der analytischen mit den berechneten Daten:

										Berechnet als	
										Bromäpfels.	Brommaleïns.
C	17,18	16,79				17,43				17,11	18,28
H	1,19	1,19				1,16				1,42	0,76
Br	29,51	29,59	29,22			29,53				28,52	30,48
Ba	25,53	25,41	25,06	24,90	24,74	25,38	25,17	24,85	24,84	24,44	26,09
O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28,57	24,39

Der saure brommaleïnsaure Baryt $(\dot{Ba}\dot{H})C_8HBrO_6$ krystallisirt stets in Warzen und giebt, wenn er mit Baryt abgesättigt wird, im Kochen niemals weinsaures, sondern nur *neutrales brommaleïnsaures* Salz.

ie *Brommaleïnsäure* erhält man durch Zersetzung
lzes mit Schwefelsäure, aus dem zur Trockne
Rückstand mittelst Aether ausgezogen in grossen
en Halbkugelaggregaten. Sie löst sich sehr leicht
Alkohol und Aether, schmilzt bei 125—126°,
i 150° Wasser und liefert dann eine bei 212°
e Flüssigkeit. Das Destillat bildet zwei Schich-
ch geschüttelt wieder vereinigen und die ursprüng-
llisirte Säure wieder geben. Diess ist auch das
der Maleïnsäure. Das Brommaleïnsäureanhydrid
auch bei Destillation des sauren Barytsalzes und
sich auch mit dem übergegangenen Wasser zur
ten Säure.

über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknete
teht aus $C_8H_3BrO_8$. Sie giebt mit Kalk gekocht
Weinsäure isomere Säure, mit Natriumamalgam
nsteinsäure. Mit Ueberschuss von Brom erwärmt
ausser einigen Nebenproducten eine zerfliessliche
ische Säure, anscheinend Bibromweinsäure.

maleïnsaures Natron bleibt beim Verdampfen als
lz in Gestalt einer strahligen Krystallmasse zurück,
äckig Wasser zurückhält. Aehnliches Product giebt
bromäpfelsaure Natron (s. oben). Es giebt beim
nit Kalk keine dem weinsauren Kalk isomere Ver-

saure Barytsalz ist oben beschrieben. Das *neutrale*
, sei es aus Bibrombernsteinsäure oder direct aus
eïnsäure dargestellt, besteht aus weissen kleinen
m $\dot{B}a_2C_8HBrO_8$, die hartnäckig Wasser zurück-

neutrale Kalksalz, $\dot{C}a_2C_8HBrO_8 + 4\dot{H}$, krystallisirt
en, welche über Schwefelsäure die Hälfte und bei
Rest ihres Krystallwassers verlieren, aber an der
selbe völlig wieder aufnehmen.

Bleisalz fällt beim Zusatz von Bleizucker zur
leïnsäure als weisser Niederschlag, $\dot{P}b_2C_8HBrO_8$
ler bald krystallinisch wird und bei 170° sein Krys-
r verliert.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, ist ein käsiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in weissen Nadeln $\dot{A}g_2C_8HBrO_6$ absetzt. Es ist in kochendem Wasser sehr beständig. — Dampft man dasselbe mit überschüssiger Brommaleïnsäure ein und behandelt den Rückstand mit Aether, so hinterbleibt ein in Wasser leicht lösliches saures Salz, welches krystallisirt erhalten werden kann.

Doppelsalze bildet die Brommaleïnsäure mit Kalk-Natron, $(\dot{C}a\dot{N}a)C_8HBrO_6+4\dot{H}$, und mit Natron-Baryt.

Die *mit Weinsäure isomere Säure*, welche bekanntlich (s. dies. Journ. LXXXII, 313. 315) durch Kochen des bibrombernsteinsauren Silberoxyds entsteht, bildet sich auch beim Kochen des neutralen bibrombernsteinsauren Kalks, zwar nicht in so reichlicher Menge, als die Theorie verlangt, aber immerhin in solcher Quantität, dass diese Darstellungsweise empfehlenswerth ist. Gleichzeitig entsteht dabei ein leichtlösliches Kalksalz, dessen Zusammensetzung und Verhalten gleich dem des brommaleïnsauren Natrons und Baryts (s. oben) ist und welches daher entweder brommaleïnsaurer oder bromäpfelsaurer Kalk ist.

Die auf diese Art gewonnene Isomere der Weinsäure hielt der Verf. früher (a. a. O.) mit Perkin und Duppa wegen des Verwitterns ihrer Krystalle und ihrer optischen Indifferenz für Traubensäure, bei genauerer Untersuchung derselben ist er aber von jener Ansicht zurückgekommen. Es findet sich nämlich in den Eigenschaften derselben eine einzige, welche eine constante Verschiedenheit von der Traubensäure darbietet, diese ist das Verhalten des Kalksalzes. Auf die missglückten Versuche der Spaltung der Säure nach Pasteur's Methoden legt der Verf. keinen entscheidenden Werth, da er mit zu geringen Mengen arbeitete.

Wird das Kalksalz aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, so scheidet es sich stets in durchsichtigen würfelförmigen Individuen mit 6 At. Krystallwasser aus, während das traubensaure Salz unter diesem Umständen in *kleinen* weissen Prismen mit 8 At. Wasser krystallisirt.

ıbei ist es gleichgültig, ob aus Fumarsäure oder Bern-insäure dargestellte Bibrombernsteinsäure angewendet ırde, oder ob man die aus dem bibrombernsteinsauren ber resultirende Säure wählte — die Kalksalze aller ser Producte verhalten sich gleich. Bei 180—200° ver-rt das Kalksalz sein Wasser und ist dann gleich dem türlichen traubensauren zusammengesetzt. Löst man das alksalz in Salzsäure und fällt mit Ammoniak, so scheiden :h kleine Prismen aus, die wie der gewöhnliche trauben-ure Kalk 8 At. Krystallwasser enthalten, die aber in sie-ndem Wasser gelöst beim Erkalten wieder die würfelför-igen Individuen mit 6 Atomen Wasser geben. Dasselbe schieht mit den bei 200° entwässerten Krystallen. Schliess-:h unterscheidet sich der künstliche traubensaure Kalk von em natürlichen durch etwas grössere Löslichkeit in Wasser.

Die Bibrombernsteinsäure erhält man auch noch aus em *Fumarylchlorid*, wenn dieses in Bibromsuccinylchlorid bergeführt und durch Wasser zerlegt wird (Ann. d. Chem. u. Pharm. II. Supplem. 85). Das Fumarylchlorid ist eine bei 160° destillirende Flüssigkeit, welche aus (84 Grm.) Fumarsäure und (290 Grm.) Phosphorchlorid PCl_5 bei 170° bereitet wird. Durch Erwärmen mit Brom bei 150° nimmt s davon 2 Atome auf und geht in das von Perkin und Duppa dargestellte Bibromsuccinylchlorid über

$$\underset{\text{Fumarylchlorid.}}{C_8H_2O_4Cl_2} + 2Br = C_8H_2Br_2O_4, Cl_2.$$

Dieses ist eine farblose Flüssigkeit von 218—220° Siede-punkt, welche beim Kochen mit Wasser sogleich Bibrom-bernsteinsäure neben Salzsäure liefert und mit Alkohol den bibrombernsteinsauren Aether giebt.

Das *Anhydrid der Bibrombernsteinsäure* entsteht durch Er-wärmen des bei 196° (nicht 176° nach Pelouze) siedenden Maleïnsäureanhydrids mit Brom auf 100°. ($C_8H_2O_6 + Br_2 = C_8H_2Br_2O_6$.) Es bildet eine gelbe Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt, über gebranntem Kalk aufbewahrt das anhängende Brom verliert und aus Schwefelkohlenstoff in farblosen Blättern krystallisirt. *Diese schmelzen unter 100° und zersetzen sich bei 180° in Bromwasserstoff* und

Brommaleïnsäureanhydrid ($C_8H_2Br_2O_6 - HBr = C_8HBrO_6$). Aus ihnen entsteht

Isobibrombernsteinsäure, wenn man die Krystalle in kaltem Wasser löst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt; kocht man aber die Lösung, so entweicht Bromwasserstoff und es entsteht Isobrommaleïnsäure. Die Isobibrombernsteinsäure hat gleiche Zusammensetzung mit der Bibrombernsteinsäure, und das Anhydrid der letzteren muss wohl als das der Isobibrombernsteinsäure betrachtet werden. Sie bildet grosse durchsichtige Krystalle, $C_8H_4Br_2O_8$, die bei 150° schmelzen, sich leicht in Wasser lösen und sowohl dadurch, als durch mehrere Zersetzungsarten von der Bibrombernsteinsäure unterscheiden. Bei 180° oder schon in wässriger kochender Lösung zersetzen sie sich in Isobrommaleïnsäure. Dasselbe findet statt, wenn ihr Barytsalz in Wasser gekocht wird. Dagegen zerfällt ihr Silbersalz in dieselben Producte wie das bibrombernsteinsaure.

Die *Isobrommaleïnsäure*, $C_8H_3BrO_8$, am bequemsten durch Einkochen des in Wasser gelösten Isobibrombernsteinsäureanhydrids dargestellt, krystallisirt in kleinen sternförmig vereinten Prismen, die bei 160° schmelzen, und unterscheidet sich bei sonst grosser Aehnlichkeit von der Brommaleïnsäure durch ihren Schmelzpunkt und durch die leichte Zersetzbarkeit ihres Silbersalzes.

Ausser auf die vorher angeführten Weisen entsteht die Isobrommaleïnsäure auch als Nebenproduct bei der Bereitung der Bibrombernsteinsäure aus Maleïnsäure und sie ist die oben erwähnte in Wasser leichter lösliche Säure. Es ist daher anzunehmen, dass bei diesem Process das Brom, eines Theils sich zu der Maleïnsäure addirend, Isobibrombernsteinsäure bildet, andererseits mit einem Theil der aus Maleïnsäure vermittelst Bromwasserstoff entstandenen Fumarsäure sich verbindet und damit Bibrombernsteinsäure liefert.

Dass die Maleïnsäure durch Einwirkung von Jod- oder Bromwasserstoff in die Fumarsäure und nicht in eine mit

er isomere Säure übergehe, hat der Verf. durch wieder-
e Versuche festgestellt, ebenso, dass diese nämliche Um-
dlung durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure erfolgt.

V.

eber Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Brenzweinsäure und Aconsäure.

Da die Citronensäure bei trockner Destillation bekanntch zwei isomere Säuren liefert, welche mit den aus der epfelsäure abstammenden Isomeren eine gewisse Analogie eigen und sogar ihnen homolog sind (wenn man ihre emirische Zusammensetzung vergleicht: $C_8H_4O_8$, Fumar- und Maleïnsäure, $C_{10}H_6O_8$, Itacon- und Citraconsäure), so hat Kekulé (Ann. der Chem. u. Pharm. I. Supplem. p. 338, II. Supplem. p. 94) versucht, auf dieselbe Weise chemische Veränderungen von homologer Form an der Citracon- und und Itaconsäure hervorzubringen, wie sie ihm an der Fumar- und Maleïnsäure gelungen waren (s. vorstehende Abhandlung). In der That hat sich bestätigt, dass der Weg der Bromirung zu einer der Bibrombernsteinsäure homologen Säure führt, deren Silbersalz in eine der Weinsäure homologe Säure und Bromsilber zerfällt, auch hat man durch Addition von Wasserstoff die der Bernsteinsäure homologe Säure erhalten.

Die *Itaconsäure* nimmt sehr leicht *Brom* auf und bildet damit die *Bibrombrenzweinsäure*, $C_{10}H_6Br_2O_8$, wenn man in den durch die Formel angezeigten Aequivalentverhältnissen die beiden Bestandtheile unter wenig Wasser zusammenbringt. Beim Erkalten der sich von selbst erhitzenden Mischung krystallisirt die gebromte Säure aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren hinlänglich rein. Sie ist sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und zersetzt sich in ihren Salzen, *wenn deren Lösung erhitzt wird, ausnehmend leicht. Durch* Natriumamalgam

wird sie in *Brenzweinsäure*, $C_{10}H_8O_8$, übergeführt, und diese nämliche Säure bildet sich auch direct bei Behandlung der Itaconsäure mit demselben Mittel. Der letztere Weg ist sehr leicht ausführbar und man gewinnt die dabei entstandene Brenzweinsäure, wenn man die mit Salzsäure übersättigte und eingedampfte Masse mit Alkohol auszieht, die alkoholische Lösung verdampft und den Rückstand mit Aether erschöpft. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser macht die Säure rein. Sie bildet dann sternförmig gruppirte Prismen, die bei 110—112,5° schmelzen, sehr leicht in Wasser Aether und Alkohol sich lösen und zweifellos mit der durch trockne Destillation aus Weinsäure und Traubensäure erhaltenen Brenzsäure identisch sind. Diess zeigen auch die Eigenschaften der Salze, von denen der Verf. folgende dargestellt hat.

Brenzweinsaures Ammoniak verliert leicht die Hälfte seines Ammoniaks und geht in das luftbeständige schön krystallisirbare saure Salz, $C_{10}H_7(NH_4)O_8$, über.

Brenzweinsaurer Baryt ist sehr leicht in Wasser löslich und bildet kleine Prismen, die bei 100° aus $C_{10}H_6Ba_2O_8$ bestehen.

Das *Kalksalz* scheidet sich bei Bildung durch doppelt Zersetzung aus nicht sehr concentrirten Flüssigkeiten allmählich in grösseren Krystallen ab, $C_{10}H_6Ca_2O_8 + 4\dot{H}$, welche ihr Wasser erst bei 160° verlieren.

Das *Bleisalz* bildet nach einiger Zeit ausscheidende sternförmig gruppirte Prismen, die in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem sich lösen.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_6Ag_2O_8$, löst sich in siedendem Wasser nur wenig, leichter bei Anwesenheit von etwas Ammoniak und krystallisirt dann in mikroskopischen Prismen.

Die Salze der Bibrombrenzweinsäure zersetzen sich beim Erhitzen ihrer Lösungen stets unter Abscheidung beider Bromatome und der Process verläuft entweder nach der Gleichung: $C_{10}H_6Br_2O_8 + 4\dot{H} = C_{10}H_8O_{12} + 2.HBr$, oder nach dem Schema: $C_{10}H_6Br_2O_8 - 2.HBr = C_{10}H_4O_8$. Das erstere findet statt bei der Zersetzung der Säure durch

Silberoxyd und das gebildete Product ist eine nur schwer krystallisirende Säure, deren Barytsalz nahezu mit der Formel $C_{10}H_6Ba_2O_{12}$ übereinstimmte. Das zweite tritt ein beim Kochen der Säure mit den kohlensauren Salzen des Kalis und Natrons oder den Hydraten des Baryts und Kalks. Am besten gelingt die Zersetzung, wenn das neutrale Natronsalz gekocht, die dabei sauer gewordene Lösung mit kohlensaurem Natron wieder neutralisirt und darnach eingedampft wird. Aus der hinlänglich concentrirten Flüssigkeit krystallisirt dann das Natronsalz der

Aconsäure in rhombischen Tafeln, die man durch Umkrystallisiren gross und wasserhell erhält. Dieses Natronsalz, $C_{10}H_3NaO_8 + 6\dot{H}$, reagirt neutral, verwittert langsam und verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Das *Barytsalz*, direct aus dem Salze der Bibrombrenzweinsäure dargestellt, fällt durch Alkohol flockig aus der Lösung, zieht aber leicht Feuchtigkeit an. Aus siedendem verdünnten Weingeist krystallisirt es in Nadeln.

Die Aconsäure ist krystallisirbar und sehr leicht in Wasser löslich.

So wie die Itaconsäure, so werden auch Citraconsäure und die aus letzterer durch Erhitzen mit Jodwasserstoff bei 100° gewonnene Mesaconsäure durch Natriumamalgam in Brenzweinsäure umgewandelt, von denen beide denselben Schmelzpunkt von 114° besitzen. Aus der Mesaconsäure kann man aber auch durch Digestion mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 140° Brenzweinsäure erhalten und diese besitzt den Schmelzpunkt von 112,5°. Die aus der Citraconsäure dargestellte Brenzweinsäure enthält für sich wie in ihren Salzen etwas zu wenig Kohlenstoff (45,16 statt 45,45).

Gleicherweise vereinigen sich auch Citracon- und Mesaconsäure mit je 2 Atomen Brom und die dabei entstehenden Säuren sind mit der Bibrombrenzweinsäure isomer, unterscheiden sich aber von der aus der Itaconsäure dargestellten wesentlich und es existiren demnach drei isomere gebromte Brenzweinsäuren, die der Verf. durch die Vorsetzsylben Ita-, Citra- und Mesa- unterscheidet, wobei an ihre Abstammung erinnert wird.

Die Citraconsäure vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Mesaconsäure erst bei 60—80° mit Brom. Die aus ersterer entstehende *Citrabibrombrenzweinsäure* ist sehr leicht in Wasser, Aether und Alkohol löslich und darum schwierig krystallisirbar. Die *Mesabibrombrenzweinsäure* ist weit weniger löslich als die vorige, aber leichter, als die Itabibrombrenzweinsäure, und krystallisirt nie deutlich. Die Salze beider zerlegen sich bei Anwesenheit von Base im Kochen sehr leicht und liefern ganz andere Producte als die entsprechende Zersetzung der Itabibrombrenzweinsäure. Es scheidet sich nämlich nur 1 Atom Brom als Bromwasserstoff, gleichzeitig aber auch Kohlensäure aus, so entsteht *Bromcrotonsäure*,

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = (HBr + 2\ddot{C}) = C_8H_5BrO_4.$$

Am bequemsten eignet sich das Kalksalz zu diesem Zweck, welches durch Vermischung von citrabibrombrenzweinsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium und Zusatz von Weingeist, als weisses Krystallpulver, bei 120° = $C_{10}H_4Br_2Ca_2O_8$, erhalten wird. Kocht man es in Wasser, so entweicht Kohlensäure und die Lösung setzt weisse Warzen von bromcrotonsaurem Kalk ab:

$$C_{10}H_4Br_2Ca_2O_8 = C_8H_4BrCaO_4 + CaBr + 2\ddot{C}.$$

Die *Bromcrotonsäure* bildet lange platte Nadeln, ähnlich der Benzoësäure, schmilzt bei 65°, unter wenig Wasser selbst unter 50° und löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Heiss gesättigte Lösungen scheiden über 50° ölförmige Säure aus, die langsam krystallinisch erstarrt. Die Säure ist unzersetzt flüchtig, riecht entfernt wie Buttersäure und verwandelt sich in diese durch Behandlung mit Natriumamalgan, $C_8H_5BrO_4 + Na_2 + H_2 = C_8H_7NaO_4 + NaBr$. Wahrscheinlich geht die Bromcrotonsäure durch Auswechslung des Broms gegen ein Aequivalent Wasserstoff zunächst in Crotonsäure und diese unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasserstoff in Buttersäure über.

Bromcitraconsäure. Während die wasserhaltige Citraconsäure mit Brom kein Substitutionsproduct giebt, sondern sich nur additionell verbindet, liefert dagegen das Anhydrid der Citraconsäure ein solches. Man erhält es durch Be-

handlung des letzteren mit trocknem Brom bei 140° in zugeschmolzenen Röhren. Es siedet bei etwa 225° und krystallisirt aus Aether oder Schwefelkohlenstoff in grossen Blättern, $C_{10}H_3BrO_{10}$, welche bei 95° schmelzen. Wahrscheinlich bildet sich zuerst bei dieser Operation zweifachgebromtes Brenzweinsäureanhydrid, welches bei weiterem Erhitzen unter Abscheidung von Bromwasserstoff das *Bromcitraconsäureanhydrid* giebt, es gelingt aber nicht, das erstere rein darzustellen.

Seltsamer Weise lässt sich das Bromcitraconsäureanhydrid aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren, während es in kaltem Wasser allmählich, in warmem schnell in Bromcitraconsäurehydrat, $\dot{H}_2C_{10}H_3BrO_6$, übergeht. Umgekehrt zerfällt dieses letztere sehr leicht, schon beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder über Schwefelsäure, in das Anhydrid und Wasser.

Das Bromcitraconsäureanhydrid entsteht auch bei der Destillation der Citrabibrombrenzweinsäure und sammelt sich theils im Retortenhals krystallinisch an, theils geht es als nachher erstarrendes Oel über:

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = HBr + 2\dot{H} + C_{10}H_3BrO_6.$$

Das bromcitraconsaure Silberoxyd scheidet sich aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure bei Zusatz von Silbernitrat als flockiges Präcipitat aus, welches bald krystallinisch wird. Es besteht bei 100° aus $C_{10}H_3BrAg_2O_8$.

Das Barytsalz, auf ähnliche Weise dargestellt, scheidet sich allmählich in deutlichen Krystallen ab.

Das Kalksalz fällt bei Zusatz von Alkohol als ein krystallinisches Pulver.

Betrachtet man die Zusammensetzung der Aconsäure, Itaconsäure und Brenzweinsäure, so enthalten sie bei derselben Menge Kohlen- und Sauerstoff, um je 2 Atome differirende Mengen Wasserstoff. Für die Brenzweinsäure existirt ein Homologon in der Bernsteinsäure und für die Itaconsäure in der Fumarsäure, aber die Aconsäure steht bis jetzt noch isolirt da. Vergleicht man ferner die beiden anderen isomeren Säuren Citracon- und Mesaconsäure mit

den aus der Aepfelsäure abgeleiteten Isomeren, der Fumar- und Maleïnsäure, so muss, wenn man als Homologon der Itaconsäure die Fumarsäure ansieht, die Maleïnsäure das Homologon für Citracon- oder Mesaconsäure sein, wenn man nicht etwa auch die Fumarsäure als Homologon der Mesaconsäure ansehen will. In der That zeigt die Fumarsäure mehr Analogie mit der Mesaconsäure, denn sie entsteht auf dieselbe Art aus der Maleïnsäure wie die Mesaconsäure aus der Citraconsäure, und die Maleïnsäure gleicht darin der Citraconsäure, dass sie wie diese leicht ein Anhydrid bildet, welches wieder durch Wasseraufnahme in dieselbe Säure übergeht.

Die beiden aus der Aepfelsäure abstammenden Isomeren, $C_8H_4O_8$, unterscheiden sich von der Bernsteinsäure durch einen Mindergehalt von 2H. Die aus der Citronensäure abstammenden drei Isomeren, $C_{10}H_6O_8$, stehen in derselben Relation zu der Brenzweinsäure, einem Homologon der Bernsteinsäure. Beiderlei Abkömmlinge besitzen die bemerkenswerthe Neigung, durch directe Aufnahme von Wasserstoff in das ihnen zugehörige wasserstoffreichste Glied überzugehen und zwar liefert Fumar- und Maleïnsäure die Bernsteinsäure, Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure die Brenzweinsäure. Während aber die durch Wasserstoffaddition in beiden Reihen entstehenden Endglieder identisch sind, finden zwischen denen durch Aufnahme von Brom entstehenden Producten wesentliche Verschiedenheiten statt.

Der Verf. sucht diese Thatsachen der Isomerien und was damit in Verbindung steht, durch die Hypothese zu erklären, dass die Bernsteinsäure einerseits, $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, und die Brenzweinsäure andererseits, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, geschlossene Moleküle seien, in deren constituirenden Atomen alle Verwandtschaftseinheiten gesättigt sind, während diess bei den wasserstoffärmeren Abkömmlingen derselben nicht der Fall ist. Je nachdem nun das eine Paar intraradicaler Wasserstoffatome (welches durch die Verwandtschaft des einen Kohlenstoffdoppelatoms gebunden ist) austrete oder das andere entstehe aus der Bernsteinsäure entweder die Fumar-

oder die **Maleïnsäure.** Da nun in der Brenzweinsäure drei Paar intraradicaler Wasserstoffatome vorhanden seien, so können sich darnach durch Austritt je eines Paares drei verschiedene Isomere: Citracon-, Itacon- oder Mesaconsäure bilden. Wie aber die Umbildung der Maleïnsäure in die Fumarsäure und der Citraconsäure in Mesaconsäure vorgehe, deutet der Verf. nicht an.

VI.

Ueber die gebromten Producte aus Itacon-, Citracon-, Butter- und Capronsäure.

Dieselbe Versuchsreihe, welche Kekulé mit der Itacon- und Citraconsäure angestellt hat (s. vorstehende Abhandlung), ist auch von Cahours (*Compt. rend. t. LIV*, 175 u. 506) ausgeführt. Beide Experimentatoren stimmen in mehreren Thatsachen überein, in anderen entfernen sie sich von einander, wie wir im Verlauf dieser Mittheilung hervorheben werden.

Wenn Citraconsäure mit 2 Aeq. Brom behandelt wird, so entsteht durch Addition das gebromte Product $C_{10}H_6BrO_8$. Dieses ist nach Kekulé die Bibrombrenzweinsäure, nach Cahours Bibromcitraconsäure, ein gebromtes Substitut einer der Bernsteinsäure homologen Säure.

Wird diese gebromte Säure mit Kali nicht vollständig gesättigt und gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht ein Kalisalz, dessen Säure aus Aether in langen Nadeln krystallisirt. Dieses Product soll auch entstehen, wenn Itaconsäure auf dieselbe Art behandelt wird, was nach Kekulé's mit Analysen belegten Versuchen durchaus irrig ist. Diese in Nadeln krystallisirte Säure fand Cahours anfangs aus $C_8H_6Br_2O_4$ zusammengesetzt und erklärte sie mit der Bibrombuttersäure für identisch; später jedoch überzeugte er sich, dass er sich bei der Analyse um 16 p.C. Brom geirrt hatte, und ertheilt dann ihr dieselbe



Formel, welche Kekulé gefunden hatte, $C_8H_5BrO_4$. hours nennt sie *Monobrompropylallylsäure*, nach Kek ist sie Bromcrotonsäure.

Die Zerspaltung der Bibromcitraconsäure geht Cahours demnach in zwei Phasen vor sich: zuerst steht unter Entwickelung von Kohlensäure $C_8H_6Br_2O_4$ aus dieser unter Entwickelung von Bromwasserstoff C_8H_5I Die Säure $C_8H_6Br_2O_4$ betrachtet der Verf. als mit de brombuttersäure nicht identisch, sondern nur isomer.

Die *Bibrombuttersäure*, welche der Verf. durch Erh von Monobrombuttersäure mit Brom bei 140° darst bildet lange farblose Prismen von 45—48° Schmelp und 230—232° Siedepunkt, wobei sie sich ein wenig setzt. Sie bildet leicht einen Aether, wenn ihre heiss koholische Lösung mit Chlorwasserstoffgas behandelt v derselbe ist flüssig, riecht angenehm und siedet 191—193°. Mit Basen bildet die Säure im Allgeme lösliche und leicht krystallisirbare Salze.

Die *Valeriansäure* verhält sich gegen Brom bei 140— ebenso wie die Buttersäure. Es bildet sich eine flü gebromte Säure, die zwischen 226 und 230° ohne merk Zersetzung siedet und einen Aether von 190—194° S punkt liefert. [Mangel an Analysen lässt nicht erker ob diese Säure einfach- oder zweifach-gebromte sei. D.]

Capronsäure mit $\frac{1}{2}$ Theilen Brom bei 140° behar liefert eine farblose Säure von 240° Siedepunkt und e der Capronsäure ähnlichen Geruch. Dieselbe geht d Behandlung mit Silberoxyd und Kalihydrat in Leucins mit Ammoniak in Amidocapronsäure d. h. in Leucin i Der Verf. veranschaulicht diess durch folgendes Schen

$$C_{12}H_{11}BrO_4 + \dot{K}\dot{H} = HBr + C_{12}H_{12}O_6.$$
$$C_{12}H_{11}BrO_4 + 2.NH_3 = NH_4Br + C_{12}H_{11}(NH_2)O$$

Die oben erwähnte Monobrompropylallylsäure b leicht krystallisirbare Salze, und ist im Stande, sich weiteren Aequivalenten Brom zu verbinden. Dadurch steht zunächst ein Product $C_8H_5Br_3O_4$, welches an Ka seines Broms und 1 At. Wasserstoff abtritt, C_8H_4Br dieses nimmt seinerseits wieder Brom auf und bi

$C_4H_4Br_4O_4$, welches Product fernerhin durch Kali zerlegt werden kann.

Aus der Propylallylsäure, $C_8H_6O_4$, leiten sich nach dem Verf. drei gebromte Säuren ab, indem zuerst eine der Bibrombuttersäure isomere entsteht, aus welcher nachher die Mono-, Bi- und Tribrompropylallylsäuren sich bilden.

Die *Monobromönanthylsäure* zersetzt sich mit Ammoniak in Valeramidsäure und Alanin.

VII.

Ueber Acroleïn und Acrylsäure.

Behufs neuer Untersuchung der acrylsauren Salze hat Dr. A. Claus (Ann. d. Chem. und Pharm. II. Supplem. p. 117) zunächst eine ausgiebigere Methode zur Darstellung der Acrylsäure, als wie sie Redtenbacher angiebt, ausfindig zu machen gesucht. Er behandelte desshalb das nach bekannten Vorschriften dargestellte Acroleïn mit saurem chromsauren Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, mit Chlorwasser, Salpetersäure und dergleichen, erhielt aber dabei gar keine Acrylsäure, sondern mit Hülfe des chromsauren Kalis nur Ameisensäure, mittelst Braunsteins eine schlammige Kohle, mittelst Chlorwassers ein Substitutionsproduct und mittelst Salpetersäure Oxalsäure neben Glykolsäure. Beim Stehen des Acroleïns an der Luft entstand zwar ein wenig Acrylsäure, das meiste aber aber verwandelt sich in Disacryl.

Eine bemerkenswerthe Verbindung bildete sich bei Behandlung des Acroleïns mit alkoholischer Kalilösung unter lebhafter Einwirkung. Sie hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, wird aus der Kalilösung durch Säuren als amorpher, in Basen löslicher Köper gefällt, löst sich leicht in Alkohol und Aether und besitzt die Zusammensetzung des Acroleïns, jedoch mit sechsfach höherem Atomgewicht. Der Verf. nennt die Substanz desshalb

Hexacrolsäure. Sie scheidet sich aus alkoholischer Lösung als Oel aus und erstarrt darnach amorph, treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Für sich erhitzt stösst sie unangenehm stechende Dämpfe aus, darauf ölige widrig riechende Producte. Ihre ganz unkrystallinischen Verbindungen mit Basen, von denen der Verf. die mit Natron und Kalk analysirt hat, führen zu der Formel $C_{36}H_{24}O_{12}$. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind die übrigen in Wasser unlöslich.

Nach allen vergeblichen Versuchen ist der Verf. schliesslich bei Redtenbacher's Methode für die Darstellung der Acrylsäure stehen geblieben. Er liess das in dem dreifachen Volum Wasser gelöste Acroleïn zu frisch gefälltem in Wasser suspendirtem Silberoxyd fliessen, das gegen Licht geschützte Gefäss ein Paar Tage stehen, kochte auf, sättigte mit kohlensaurem Natron, dampfte zur Trockne und zersetzte mittelst verdünnter Schwefelsäure. Das Filtrat gab bei der Destillation die Acrylsäure und im Rückstand auf dem Filter war neben dem Silber etwas Hexacrolsäure bemerklich.

Die Acrylsäure hatte die bekannten Eigenschaften und konnte nicht wasserfrei erhalten werden, da sie mit den Wasserdämpfen bei der Destillation übergeht. Von ihren Salzen sind nur das Silber- und Bleisalz leicht in deutlichen Krystallen zu gewinnen, alle übrigen sind zu leicht löslich. Sämmtliche verlieren bei 100° etwas Säure und lösen sich nicht mehr vollständig und bei manchen geschieht dies schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Man bereitet sie am besten durch directe Absättigung der Säure mit den betreffenden Carbonaten, aber ihre Lösungen sind meist mit Thierkohle zu entfärben, weil auch bei ganz farbloser Säure Gelbfärbung eintritt.

Das *Natronsalz* ist leicht zerfliesslich und krystallisirt wasserfrei (Redtenbacher's Angabe von 3 Atomen Krystallwasser beruht auf einem Irrthum und einem Rechenfehler) in dendritischen Efflorescenzen. Die von Redtenbacher beschriebenen Prismen zu erhalten gelang dem Verf. nicht.

Das *Kalisalz* scheidet sich in filzig verwirrten ebenfalls deliquescirenden Nädelchen aus. $\dot{K}C_6H_3O_3$.

Das *Barytsalz* trocknet zu einem Gummi ein, der allmählich sternförmig gruppirte Nadeln bekommt, wenn ungefärbte Lösung angewendet war. Ein Theil des Salzes bleibt beim Wiederlösen ungelöst als basisches.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}aC_6H_3O_3$, bildet kleine dicke Nadeln, die nach einiger Zeit undurchsichtig werden und fest am Gefäss haften. Bei 100° verlieren sie gegen 6 p.C. an Gewicht, dieses ist aber nur Säure, kein Wasser.

Das *Bleisalz* krystallisirt aus kochender Lösung in schön seideglänzenden Nadeln, $\dot{P}bC_6H_3O_3$, die im Luftbad unlöslich basisches Salz geben, über 100° schmelzen und Säure ausstossen und stärker erhitzt verpuffend in schwarzes Kohlenblei sich verwandeln.

Das *Zinksalz* bildet beim Abdampfen zur Trockne kleine Krystallschüppchen, $\dot{Z}nC_6H_3O_3$, die sich ebenfalls leicht zersetzen.

Das *Silbersalz*, kann man nicht durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd bereiten, weil hierbei gekocht werden muss und sich fast alles Silberoxyd reducirt. Aber durch doppelte Zersetzung aus verdünnter Lösung gewinnt man es in prächtigen Nadeln, die sich in kochendem Wasser ziemlich leicht lösen, jedoch dabei theilweis zersetzt werden.

Der *acrylsaure Aether*, den Redtenbacher nicht hatte darstellen können, wurde vom Verf. durch Zersetzen des Bleisalzes mit Jodäthyl ebenfalls nicht erhalten.

Schliesslich stellte der Verf. noch einige Versuche über das Verhalten des Acroleïns zu dem Bisulfit des Ammoniaks an, welche zu einem nicht wieder nach Willkühr zu bereitendem Körper, $C_{12}H_{10}NSO_5$, führten.

Die Basen, welche bei der trocknen Destillation des Acroleïnammoniaks (s. dies. Journ. LXXXI, 105) entstehen, beschäftigen den Verf. zur Zeit.

VIII.

Notizen.

1) Ueber die Synthese der Glykose.

Ausgehend von der Ansicht, dass die Glykose ein sechsatomiger Alkohol sei, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$, und man das Chlor- oder Brombenzin, $C_{12}H_6Br_6$, als dessen Aetherarten ansehen könne, hat Rosenstiehl (*Compt. rend. LIV*, 178) es versucht, an die Stelle des Chlors andere Säureradicale zu substituiren, um auf diese Weise vielleicht zur Synthese der Glykose zu gelangen. Dieses ist nun zwar vorläufig noch nicht gelungen, aber der Verf. verzweifelt nicht daran, wenn vielleicht bessere Salze zur Zersetzung gewählt werden möchten, als er angewendet hatte.

Man liess 30 Stunden lang ein Gemisch von 1 Atom Chlorbenzin, $C_{12}H_6Cl_6$, und 6 Aeq. essigsauren Silberoxyds in essigsaurer Lösung bei 160° auf einander wirken. Die Lösung, welche darnach alkalische Kupferoxydlösung reducirte, wurde mit Soda abgesättigt und mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb ein gefärbtes bitteres Oel zurück, welches Kupferlösung stark reducirte und ein Gemenge mehrerer Verbindungen zu sein schien. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden im Wasserbad behandelt, worauf sich kleine harte Krystalle, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff ausschieden. Diese schmeckten sehr bitter, reducirten Kupferoxydlösung, entwickelten mit siedender verdünnter Schwefelsäure Essigsäure und hatten die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\C_{24}H_{12}\\Cl_9\end{matrix}\right\}O_6$.

Durch Digestion von 2 Aeq. Chlorbenzin mit 3 Aeq. essigsaurem Silberoxyd unter gleichen Umständen erhält man schliesslich ein in heissem Wasser sehr lösliches, in öligen Tropfen sich ausscheidendes Product, welches zu einem harten Firniss eintrocknet und in gelinder Wärme

:hmilzt. Seine Zusammensetzung näherte sich der Formel
$\left.\begin{matrix} C_{24}H_{12} \\ C_4H_3O_2)_4 \\ Cl_8 \end{matrix}\right\} O_8$, aber es scheint noch ein Gemenge zu sein.

Uebrigens war die Ausbeute in beiden Versuchen so
usnehmend gering und so viel Silber reducirt, dass man
n anderweitige überwiegende Zersetzungsprocesse denken
uss, für welche auch die reichliche Kohlensäureentwicke-
ung beim Oeffnen der Röhren spricht.

---

2) Umwandlung des Zuckers in Mannit.

Die Verwandlung der Aepfelsäure, Fumarsäure und
aleïnsäure und Bernsteinsäure vermittelst Natriumamal-
um ist eine solche Nachahmung des Gährungsprocesses
ittelst Käse, dass Ed. Linnemann (Annalen der
hemie und Pharmacie CXXIII, 136) versucht hat, auch
ie Umwandlung des Zuckers in Mannit statt durch
ährung durch Natriumamalgam zu bewerkstelligen. Das
Resultat des Versuchs war in der That das erwartete.
Der Verf. modificirte Rohrzuckerlösung durch Schwefel-
iure, entfernte die Säure und versetzte die concentrirte
lüssigkeit allmählich mit kleinen Stücken Natriumamalgam.
:sser noch ist es, die Lösung zuvor etwas alkalisch zu
achen. Bei der Wirkung des Amalgams tritt starke Er-
irmung ein, so dass künstlich abgekühlt werden mag.
obald die Einwirkung aufhört, die Lösung mit Schwefel-
ure schwach angesäuert und mit Kreide neutralisirt ist,
ird die Hauptmenge des Sulfats auskrystallisirt, der Rest
urch Alkohol gefällt und das Filtrat zum Syrup einge-
umpft. Dann scheidet sich nach einiger Zeit reiner Mannit
n 165—166° Schmelzpunkt und der normalen Zusammen-
tzung $C_{12}H_{14}O_{12}$ aus.

Man kann in Bezug auf die Zusammensetzung den
annit, welcher sich bei der Milchsäuregährung bekannt-
:h stets bildet, als Analogon der Bernsteinsäure betrachten,
nn die Differenz zwischen Mannit und seiner Muttersub-
unz Zucker ist der Mehrgehalt des ersteren an 2 Aeq.

Wasserstoff und dasselbe findet statt zwischen Bernsteinsäure und ihrer Muttersubstanz Fumarsäure.

Die von Berthelot beobachtete Umbildung des Mannits und Zucker in der Gährung beruht augenscheinlich auf einer Oxydation von 2 At. Wasserstoff des Mannits, wie sie auch bekanntlich vermittelst Salpetersäure bewerkstelligt werden kann. Diese Gährung ist also der gerade Gegensatz von der zuerst erwähnten.

Welcher Zucker von den verschiedenen Isomeren, $C_{12}H_{12}O_{12}$, es ist, der den Mannit bildet, ist noch zweifelhaft. Nach Berthelot scheint es der links drehende zu sein, welcher aus Mannit entsteht, und nach dem Verf. scheint es auch derselbe im intervertirten Rohrzucker zu sein, welcher sich zu Mannit umwandelt.

---

3) Einwirkung des Ammoniaks auf die Bromsubstitute der Buttersäure und Propionsäure.

Wenn nach Friedel und Machuca (*Compt. rend. t. LIV*, 220) Monobrombuttersäure mit alkoholischem Ammoniak in einem zugeschmolzenen Gefäss eine Zeit lang im Wasserbad erwärmt und der Inhalt mit Wasser und Bleioxyd bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht wird, so enthält das Filtrat nach Ausfällung des Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff eine Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_4$. Dieses *Homolog des Glykokolls* krystallisirt in weissen perlglänzenden Blättern, löst sich ziemlich gut in Wasser mit schwach saurer Reaction, weniger in Weingeist, schmeckt süss und bildet mit Chlorwasserstoff eine in schönen Prismen, mit Bleioxyd eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Die Bibrombuttersäure erhielten die Verf. durch Erhitzen der Monobrombuttersäure mit 2 At. Brom bei 140°. Das Product wurde wiederholt bei 3 Mm. Quecksilberdruck destillirt, enthielt aber 1 p.C. Brom mehr als die Theorie verlangt, und konnte nicht, wie Cahours von dieser Säure angiebt, krystallisirt erhalten werden.

Die Bibrompropionsäure, auf gleiche Art gewonnen, erstarrt krystallinisch, sobald man das Gefäss öffnet. Die Krystalle sind farblos, in Wasser löslich, schmelzen bei 65° und destilliren nicht ganz unzersetzt bei 227°.

Die beiden letzteren Säuren zerlegen sich leicht mit Silberoxyd und liefern dann Kalksalze, die durch Alkohol fällbar sind, wie der glycerinsaure Kalk.

---

4) Neue Methode zur Bestimmung kohlensaurer Salze.

Es steht fest, dass die wasserfreien Fluorüre, Chlorüre, Bromüre und Sulfate der Alkalien durch schmelzendes zweifach-chromsaures Kali selbst in beginnender Rothgluth nicht zersetzt werden, dass aber beim Schmelzpunkt das Gemenge von Kalibichromat aus einem salpetersauren und einem kohlensauren Alkali nur Kohlensäure entwickelt, und dass bei höherer Temperatur erst die Salpetersäure ausgetrieben wird. Darauf gründet Persoz (*Compt. rend. t. LIII*, 239) sein neues Verfahren zur Bestimmung der kohlensauren und salpetersauren Alkalien, welche sich im Gemenge der Handelsproducte Soda und dergl. nicht selten vorfinden. Es lassen sich auf diesem Wege auch alle kohlensauren Salze anderer Metalloxyde analysiren und selbst die rohen Soda-Proben, wenn sie keine Kohle mechanisch beigemengt enthalten. Denn das Kalibichromat oxydirt die Schwefelalkalien, die Oxysulfurete, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze ohne Gasentwickelung, die auf die Bestimmung der Kohlensäure von schädlichem Einfluss sein könnte. Auch die etwa beigemengten Hydrate lassen sich nach dieser Methode ermitteln, wenn man nur weiss, in welchem stöchiometrischen Verhältniss die vorhandene Base hydratirt zu sein pflegt. So z. B. ist in den rohen Sodasorten nicht $\dot{N}a\dot{H}$, sondern meist $\dot{N}a\dot{H}_2$ enthalten.

Auf folgende Weise wird operirt: mit einer Verbrennungsröhre (wie sie zu organischen Analysen dient) wird an einer Seite Chlorcalcium-, Kali- und nochmals Chlorcalciumapparat und damit ein Aspirator verbunden, an der

anderen Seite ein Röhrensystem, welches die Luft vc
Wasser und Kohlensäure befreit. Die zu untersuchend
Substanz wird mit dem 20—30fachen Gewicht frisch g
schmolzenen reinen Kalibichromats vermengt und zwı
innig und fein gepulvert, wenn man Carbonate des Kalk
Baryts, Zinks und dergleichen analysirt, sonst im Gege
theil, damit die Kohlensäureentwickelung nicht zu stürmisc
gehe.

---

5) Chemische Unterscheidung der fossilen Brennstoffe

Die unbezweifelte Abstammung der fossilen Brennstoff
von einst lebenden Pflanzen hat E. Frémy *(Compt. ren
t. LII, p.* 114) zu Untersuchungen veranlasst, wie weit di
Substanz der ersteren mit dem Gewebe der letzteren che
misch noch übereinstimmt und wie weit sie davon differir
Dass eine grosse Verschiedenheit in vielen physikalische
Eigenschaften zwischen den fossilen Kohlen verschiedene
geologischen Alters obwaltet, ist eben so bekannt wie di
Thatsache, dass Kohlen von verschiedenen geologische
Formationen sich äusserlich sehr ähnlich sehen können.

Der Verf. hat die in Rede stehenden Brennstoffe haupt
sächlich abweichend gefunden in ihrem Verhalten gege
Salpetersäure, Alkalien, unterchlorigsaure Salze und ei
Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Es hat sic
herausgestellt, dass man mit Hülfe dieser Reagentien in de
That die von den Geologen nach den verschiedenen Alters
formationen gemachten Classificationen als unterscheidbar
nachweisen kann.

Ueber die Zusammensetzung und das Verhalten de
Torfs, welcher unter allen fossilen Brennstoffen das meist
unveränderte Pflanzengewebe enthält, hat der Verf. das
selbe wie Payen gefunden. Er charakterisirt sich durc
die Anwesenheit der Ulminsäure und gestattet, dass ma
mittelst Salpetersäure oder unterchlorigsaurer Salze reichlic
Holzfasern und Zellen der Markstrahlen aus ihm rein dar
stellen kann.

Die Braunkohlen zerfallen in zwei Abtheilungen. Die
jenigen mit erkennbarer Holzstructur haben trotz dessen

ıe tief greifende chemische Aenderung erlitten und verten sich gegen Alkalien, unterchlorigsaure Salze und petersäure ganz anders als das Holz. Sie lassen sich ständig pulverisiren, geben an verdünnte Kalilauge behtlich viel Ulminsäure ab, und werden durch heisse etersäure vollständig in ein gelbes darin lösliches Harz vandelt. Holz wird durch Salpetersäure nur theilweis st und hinterlässt reine Cellulose. Aehnlich wirken rchlorigsaure Salze auf Holz, dagegen lösen sie die ınkohle fast völlig auf und hinterlassen nur einige en farbloser Markstrahlen. — Die dichte und fast arze Braunkohle, welche der Steinkohle sehr gleicht, t an Kalilösung kaum Spuren von Ulminsäure ab und ht darin der Steinkohle, dagegen wird sie von Salpeter- in das gelbe oben erwähnte Harz umgewandelt und unterchlorigsauren Alkalien völlig gelöst.

Die Steinkohlen, von den im Alter ungleichsten Flötzen en durch unterchlorigsaure Alkalien durchaus nicht griffen, durch Salpetersäure nur äusserst langsam und llständig. Dasselbe gilt vom Anthrazit. Für Steine und Anthrazit ist das beste Lösungsmittel ein Geh von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, n sie sich mit schwarzbrauner Farbe zu einer Ulmintanz lösen, die durch Wasser wieder fällbar ist.

Der Verf. meint, es müssten in den fossilen Brennstoffen andere intermediäre Zersetzungsproducte des Pflanzenbes enthalten sein, worauf die mannigfachen industriell unterschiedenen Abarten, z. B. der Steinkohlen, hinen. Ob diese durch Reagentien ebenfalls erkennbar , ist der Verf. zu untersuchen im Begriff.

---

6) Ueber das Fluor.

Zur Isolirung dieses Körpers hat T. L. Phipson n. *News No.* 99) einige Versuche gemacht, welche über Eigenschaften des Metalloids neue den früheren Ann widersprechende Resultate lieferten.

Das Fluor ist ein farbloses unverbrennliches Gas von eigenthümlichem Geruch nach Austern, *ohne Wirkung auf Glas*, aber von so grosser Verwandtschaft zum Wasser, dass es augenblicklich davon absorbirt wird, und im Tageslicht beginnt dann schnell Wasserzersetzung. Das Gas bleicht Lakmus wie Chlor.

Man kann in Glasgefässen auf mehrfache Art Fluor gewinnen. Wenn Fluorwasserstoffsäure in einer Retorte mit Salpetersäure erhitzt wird, so entweichen anfangs wenige rothe Dämpfe, dann kommt ein Gas, welches, wenn die Leitungsröhre unter Wasser taucht, so schnell absorbirt wird, dass das Wasser sogleich in die Retorte steigt.

Wird eine Lösung von Fluorsilber mit Chlor behandelt, so schlägt sich ein Gemenge von Chlor- und Fluorsilber nieder, welches ziemlich lichtbeständig ist, denn es bräunt sich nur ein wenig und verändert sich dann im Sonnenlicht nicht weiter. Die Lösung entwickelt inzwischen Sauerstoffgas.

Erhitzt man vorsichtig eine Mischung von Flusspath, übermangansaurem Kali und Schwefelsäure, so entweicht das austernähnlich riechende Gas, ohne dass das Glas irgendwie angegriffen wird. Wenn aber statt des übermangansauren Salzes Braunstein genommen wird, dann entsteht so viel Fluorwasserstoff, dass der Apparat bald zerfällt. Das Gas in Natron geleitet erzeugt ein krystallinisches Salz, welches der Verf. ohne Weiteres für Fluornatrium hält.

Ein Gemenge von Fluorkalium, übermangansaurem Kali und Salpetersäure, in Wasser gelöst, scheidet nach einigen Tagen zahlreiche, goldig glänzende krystallinische Blätter aus, welche dem Glimmer ähneln und Kalium, Mangan, Fluor und Silicium enthalten.

IX.

Ueber Heliochromie.

Das Verfahren, gefärbte Lichtbilder zu erzeugen, wo- : sich Nièpce de St. Victor gegenwärtig beschäftigt, zwar noch nicht so weit gediehen, um das Problem der sation gelöst zu haben; gleichwohl hofft der Verf. nach nen neuen Mittheilungen (*Compt. rend. t. LIV, p.* 281) sem Ziele einen Schritt näher gekommen zu sein.

Die farbigen Lichtbilder werden bekanntlich auf einer hlorsilberschicht erzeugt, die sich auf einer Metallplatte findet. Unter den verschiedenen Methoden, die Chlorirung s Silbers zu bewerkstelligen, zieht der Verf. jetzt die calische Lösung des unterchlorigsauren Kalis vor, obwohl lbst nach dem Aufheizen der Platte der Grund des Bildes n wenig düster bleibt und stets gewisse Farben vorherr- hen.

Wenn man Farben auf einem weissen Grunde hervor- afen will, muss die Platte, ehe sie dem Licht ausgesetzt ird, entweder erhitzt werden, bis das Chlorsilber rosafarbig worden, oder der Einwirkung des Lichts unter einem wissen Schirm (nach E. Becquerel) unterworfen werden. egenwärtig ersetzt der Verf. dieses Verfahren durch ein deres. Er überzieht nämlich die chlorirte Platte vor rer Aussetzung an das Licht mit einem Firniss, welcher s einer hinlänglichen Menge Dextrin und gesättigter hlorbleilösung besteht. Der Firniss bleibt 24 Stunden auf r Platte, nachdem diese vorher aufgeheizt war, wird dann gegossen, die Platte über der Weingeistflamme getrocknet ad dann dem Lichte ausgesetzt. Dieser Firnissüberzug at einerseits die Wirkung, dass die durch Einwirkung des ichts entstehenden Farben intensiver auftreten, anderer- its dass der Grund des Bildes weiss erscheint; denn das hlorblei macht das Chlorsilber, namentlich wenn dieses ufgeheizt war, weiss.

Nach dem Eintreten der Farben erhitzt man die Platte llmählich so stark als der Firniss, ohne zu verkohlen, es

nur duldet; was bisweilen leicht an den vom weissen L
direct getroffenen Stellen zu geschehen pflegt, besonc
wenn das Chlorblei zu concentrirt oder zu sauer war.

Durch Einfluss der Wärme sieht man gewöhnlich
Farben intensiver werden, besonders wenn das Licht dı
die ganze Dicke der Chlorsilberschicht gewirkt hat.
entgegengesetzten Fall macht die Wärme die blauen Ste
violett und die schwarzen roth; aber bemerkenswer
Weise ist es die Einwirkung der Wärme auf den
Lichte veränderten Firniss, wodurch die augenblickli
Fixirung der heliochromischen Farben erfolgt.

Wenn der Chlorbleifirniss nach dem Auftreten
Farben angewendet wird, bewirkt er zwar grössere
lebung derselben, aber weit geringere Haltbarkeit, als w
er vorher aufgetragen wird, und dennoch wird das
scheinen der Farben durch ihn nicht verzögert.

Im Allgemeinen bewirken alle Firnisse auf dem. Ch
silber, mag man sie vor oder nach dem Erscheinen
Farben auftragen, im Licht eine Schwärzung der hel
Stellen des Bildes; nur die Bleisalze, insonderheit das Ch
blei, machen sie weiss.

Mehrere Salze, z. B. das schwefelsaure und salpe
saure Kupferoxyd, wenn sie mit dem Dextrin auf der Ch
silberschicht vor der Aussetzung ans Licht aufgetra
werden, beleben gewisse Farben und lassen sie vorh
schen, aber fixiren sie nicht hinlänglich.

Wenn man die Platte ganz rosafarbig anlaufen lä
so erzeugen sich die Farben schneller, die Lichter s
weisser und die Beständigkeit ist grösser, aber im All
meinen sind die Töne weniger lebhaft.

ter anderen Umständen nicht beobachten lassen, und ers ist es eine hoch gesteigerte Temperatur, welche Lichtlinien zum Vorschein bringt, als eine niedrigere. haben Wolf und Diacon (*Compt. rend. t. LV*, 334) n den Spectren der Alkalimetalle beobachtet.

e leiteten Wasserstoffgas durch ein krummes Rohr, sen tiefster Stelle das Metallkügelchen lag, erhitzten und zündeten das austretende Wasserstoff an. Die ie desselben zeigte dann im Spectralapparat andere einungen, als wenn dasselbe Metall auf gewöhnliche im Bunsen'schen Brenner verflüchtigt wurde.

atrium liess *sechs* wohl charakterisirte Lichtlinien auf den Theilstrichen der Scala wahrnehmen:

105,7 100 95 80 74 60,7*).

Von diesen war die intensivste 100, demnächst kam 95, 74, dann 60,7 und 105,7, endlich 80. Sie hoben sich nem leicht gefärbten Untergrunde ab, der von Theil- 110 bis 35 sich erstreckte. Dieser Untergrund war continuirlicher, sondern besass zwei schroffe Intenbstufungen bei 90 und bei 85, Die erste von diesen n Grenzen kennzeichnet sich durch eine grüne Linie, e die Verf. schon früher beim Verbrennen des Nas in der Luft oder in Chlor beobachtet hatten. Wenn Wasserstoff mit reichem Ueberschuss von Natriumgas

man die von Fizeau angegebene Umkehrung der glä
zenden Linie α in Folge der die Flamme umgebend
Natriumdämpfe.

Kalium giebt unter den oben angeführten Umständ
eine prächtige Flamme, deren einzelne Linien meist sch
von Grandeau und Debray angeführt sind; sie hab
folgende Stellungen, die durch ihre Reihenfolge in ihr
Intensität bezeichnet sind:

125,5 121,5 117,5 98,5 97,8 97,5 87 86,5 86 79,6 79 78,5 74 73,3 7

69 66,7 65 59,7

Erhitzt man gleichzeitig Kalium und Natrium, so e
scheint das Spectrum des ersteren anfangs allein; indem
sich schwächt, tritt das des Natriums auf. Auf diese Wei
beide Spectra beobachtend, überzeugt man sich, dass d
blauen Linien des Natriums (60,7) und des Kaliums (59,
nicht zusammenfallen.

Da die Verf. kein Lithium besassen und bemer
hatten, dass auch die Chloride des Kaliums und Natriu
recht zierliche Spectra gaben, so wickelten sie Chlorlithiu
in ein Platinblech und erhitzten es auf obige Art. Sofo
zeigten sich in absteigender Intensität 4 Lichtlinien auf:

114,3 104,3 57,2 73,2.

Von diesen fällt die blaue 57,2 fast genau mit d
schwächsten der beiden blauen des Cäsiums zusammen, w
directe Versuche lehrten. Dass die blauen Linien 73,2 u
57,2 dem Lithium eigenthümlich sind, beweist die Abwese
heit der stärkeren Cäsiumlinien, der rothen des Strontiu
und der secundären des Natriums.

Zahlreiche Versuche haben dasselbe Resultat geliefe
mochte man mit Natriummetall oder mit einer seiner Ve
bindungen operiren, auch wenn das Natrium zu ein
Elektrode des Ruhmkorff'schen Apparats gemacht wurd

Auch das Chlorcalcium verflüchtigt sich leicht in eine
Strom Wasserstoff und Kupfer- und Zinkchlorid geben a
diese Art schöne Spectra. Dagegen liefern die Chlori
des Strontiums und Baryums kein besseres Ergebniss a

in der gewöhnlichen Flamme. Mit einigen Stoffen entwickelt die brennende Wasserstoffflamme solchen Glanz, dass man die Versuche selbst objectiv anschaulich machen könnte.

XI.
Ueber Metallegirungen.

Zu der noch so wenig durch Versuche behandelten Frage über die Verbindung der Metalle unter einander in gewissen stöchiometrischen Verhältnissen hat A. Riche (*Compt. rend. t. LV, p.* 143) einen Beitrag geliefert, indem er Metalle in verschiedenen Proportionen zusammenschmolz, und das Maximum der Contraction ermittelte.

1) *Zinn und Blei.*

Die Legirungen wurden direct durch Zusammenschmelzen in irdenen Tiegeln bereitet und in lange schmale gusseiserne Formen gegossen, damit fast augenblickliche allseitige Erstarrung eintrat.

Das spec. Gew. wurde vom ganzen Barren auf der hydrostatischen Wage bei + 18° genommen, oder auf + 18° berechnet.

Spec. Gew. des angewandten geschmolzenen Zinns = 7,30
" " " " " Bleis = 11,364

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet.	Differenz.
Sn_5Pb	8,046	8,047	— 0,001
Sn_4Pb	8,195	8,193	+ 0,002
$Sn_{3\frac{1}{2}}Pb$	8,2915	8,289	+ 0,0025
Sn_3Pb	8,414	8,407	+ 0,007
$Sn_{2\frac{1}{2}}Pb$	8,565	8,562	+ 0,003
Sn_2Pb	8,7662	8,764	+ 0,0022
$Sn_{1\frac{1}{2}}Pb$	9,046	9,044	+ 0,002
$SnPb$	9,451	9,455	— 0,004
$SnPb_2$	10,110	10,115	— 0,005
$SnPb_3$	10,419	10,437	— 0,018

Es ergiebt sich aus vorstehender Tabelle, dass einer Mischung Sn_3Pb das Maximum der Contraction tritt, wie das auch Rudberg fand, und diese ist die zige chemische Verbindung. Da die Differenzen zwis gefundenem und berechnetem spec. Gew. überhaupt gering sind, so hat der Verf. gerade von Sn_3Pb eine grosse Anzahl (17) Bestimmungen gemacht, deren We zwischen 8,417 und 8,411 liegen.

2) *Blei und Wismuth.*

Spec. Gew. des angewendeten Bleis = 11,364.
„ „ „ „ Wismuths = 9,830.

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Gew. Berechnet.	Differenz.
BiPb	10,232	10,099	+0,133
BiPb	10,519	10,288	+0,231
$BiPb_2$	10,931	10,536	+0,395
$BiPb_{2\frac{1}{2}}$	11,038	10,622	+0,416
$BiPb_3$	11,108	10,488	+0,660
$BiPb_{3\frac{1}{2}}$	11,166	10,748	+0,418
$BiPb_4$	11,194	10,797	+0,397
$BiPb_5$	11,299	10,874	+0,335
$BiPb_6$	11,225	10,932	+0,293
$BiPb_7$	11,235	10,979	+0,254

Die grösste Contraction findet bei $BiPb_3$ statt, dass dieses eine chemische Verbindung sei, dafür sp überdiess der Umstand, dass die beiden Enden des Ba wie die Mitte gleiche Zusammensetzung haben.

Destillirtes Wasser greift diese grauweisse und l tallinische Legirung ziemlich schnell an und wandelt s weisse perlglänzende Schüppchen um.

3) *Antimon und Blei.*

Spec. Gew. des Antimons = 6,641.
„ „ „ Bleis = 11,364.

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Gew. Berechnet.	Differenz.
Sb_4Pb	7,214	7,237	—0,023
Sb_3Pb	7,361	7,385	—0,024
Sb_2Pb	7,622	7,651	—0,029
SbPb	8,233	8,271	—0,038

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet.	Differenz.
$SbPb_2$	8,999	9,046	—0,047
$SbPb_3$	9,502	9,510	—0,008
$SbPb_4$	9,817	9,819	—0,002
$SbPb_5$	10,040	10,040	0
$SbPb_6$	10,211	10,206	+0,005
$SbPb_7$	10,344	10,335	+0,009
$SbPb_8$	10,455	10,438	+0,017
$SbPb_9$	10,541	10,521	+0,020
$SbPb_{10}$	10,615	10,592	+0,023
$SbPb_{11}$	10,673	10,652	+0,021
$SbPb_{12}$	10,722	10,702	+0,020
$SbPb_{13}$	10,764	10,746	+0,018
$SbPb_{14}$	10,802	10,785	+0,017

Das Maximum der Contraction entspricht hier einer ich complicirten Verbindung $SbPb_{10}$. Die Legirungen alle krystallisirt; die, welche nahezu aus Pb_2Sb be- n, krystallisiren in ziemlich umfangreichen Schuppen, nderen in sehr feinen Krystallen.

4) *Zinn und Wismuth.*

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet	Differenz.
Bi_2Sn	9,434	9,426	+0,008
$BiSn$	9,145	9,135	+0,010
$BiSn_2$	8,754	8,740	+0,014
$BiSn_3$	8,506	8,491	+0,015
$BiSn_4$	8,327	8,306	+0,021
$BiSn_5$	8,199	8,174	+0,025
$BiSn_6$	8,097	8,073	+0,024
$BiSn_7$	8,017	7,994	+0,023

Hier liegt das Maximum der Condensation bei der indung $BiSn_5$, welche silberweiss, krystallinisch körnig id von Wasser nicht schnell angegriffen wird.

XII.

Ueber Wismuthsuperoxyd und Wismuthsäure.

Die bisher giltigen Angaben über die Existenz der höchsten Oxydationsstufe des Wismuths, der Wismuthsäure, beruhen wie die Festsetzung ihrer Zusammensetzung, sowie die des Wismuthsuperoxyds, hauptsächlich auf den Versuchen Arppe's. Diesen Angaben wird nun neuerdings von C. Schrader (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, 204) insofern widersprochen, als derselbe zwar nicht die Existenz der Wismuthsäure leugnet, sie aber nach den von Arppe empfohlenen Methoden nicht darzustellen vermochte. Dagegen gewannen Boedecker und O. Deichmann (ib. CXXIII, 61) die Wismuthsäure nach einem anderen Verfahren.

Die Angabe Arppe's, dass bei Zusatz von kalter alkalischer unterchlorigsaurer Alkalilösung zu Wismuthsalzen ein gelber wasserhaltiger Niederschlag entstehe, der beim Kochen braun und wasserfrei, $\overset{\cdots}{Bi}_3\overset{\cdot\cdot}{Bi}$, werde, fand Schrader nicht bestätigt. Es entstand vielmehr je nach der Concentration des Fällungsmittels ein bald mehr, bald weniger hellgelber Niederschlag, der nach langem Auswaschen chlorfrei wurde und dann beim Kochen sich nicht veränderte. Er bestand, wie aus sonst bekanntem Verhalten des Wismuthoxydhydrats erklärlich ist, aus wechselnden Gemengen des letzteren mit wasserfreiem Wismuthoxyd. Während demnach unterchlorigsaures Alkali in der Kälte Wismuthoxyd nicht höher oxydirt, geschieht diess dagegen im Kochen. Doch erhielt der Verf. dabei nicht, wie Arppe, einen braunen in Salpetersäure löslichen Niederschhlag $\overset{\cdots}{Bi}$, sondern, je nach der Concentration des unterchlorigsauren Alkalis, bald gelbe, bald orangefarbige, bald braune, bald schwarze Niederschläge, die theils in concentrirter kochender Salpetersäure sich lösten, theils einen orangefarbigen Rückstand liessen, theils krystallinisch, theils amorph waren

waren kalihaltig, entwickelten mit Salzsäure Chlor und
n nicht homogen.

Nur dann, wenn Chlor in eine siedende Kalilösung von
5 spec. Gew., in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist,
tet wird, erhält man Niederschläge, die je nach der
ge des vorhandenen Kalis in der Farbe vom Licht-
nen ins Schwarze wechseln; nimmt man aber concen-
ere von 1,385 spec. Gew. und zwar in steigendem Ver-
niss zu derselben Menge Wismuthoxyd, so erhält man
eder schwarze oder auch rothe Niederschläge.

Die mittelst der Kalilauge von 1,055 spec. Gew. ge-
nenen Körper enthalten Kali, Wismuthoxyd und eine
re Oxydationsstufe des Wismuths in wechselnden Men-
Sie lösen sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung,
chwefelsäure unter Ausgabe von Sauerstoff, in verdünn-
Salpetersäure unter Hinterlassung eines braunrothen
fs und in concentrirter Salpetersäure völlig und farblos.
120° verlieren sie ihren Wassergehalt und bei 160°
gen sie an Sauerstoff abzugeben.

Der *braunrothe* Stoff ist das stetige Zersetzungsproduct
er Gemische durch verdünnte Salpetersäure. Er hat
Zusammensetzung BiO_4, ist also das Superoxyd oder
nuthsaures Wismuthoxyd, $\ddot{B}i\dddot{\ddot{B}}i$, welches sich in concen-
er Salpetersäure vollständig löst.

Wird eine siedende Kalilauge von 1,385 angewendet
zwar so viel, dass sie 2 Th. Kalihydrat auf 1 Th.
nuthoxyd enthält, so fällt beim Einleiten von Chlor ein
schwarzer Niederschlag, der von kochender concentrir-
Salpetersäure zuerst in einen dunkelbraunen und weiter-
in einen orangegelben verwandelt wird. Wird dieser
ocknet, so wird er hellbraun und bei erneutem Kochen
concentrirter Salpetersäure wieder orangegelb.

Der pechschwarze Niederschlag, über Schwefelsäure
ocknet, bestand wesentlich aus krystallisirtem Wismuth-
l, und enthielt nur ein wenig der höheren Oxydations-
. Durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure
rliess er eine dunkelbraune Substanz, die nach Ab-

rechnung von ein wenig Kali nahezu die Zusammensetzung $BiO_4 + 2\dot{H}$ besass.

Aehnliches Product wurde erhalten, wenn der gelbe Niederschlag, der sich in Lösungen von 3 Th. Kali auf 1 Th. Wismuthoxyd und der orangefarbige, der sich in Lösungen von 6 Th. Kali auf 1 Th. Wismuthoxyd gebildet hatte, mit concentrirter Salpetersäure gekocht wurde. Es entstand dabei ein *orangegelber* Körper, der ebenfalls ein wenig Kali und das Superoxydhydrat $BiO_4 + 2\dot{H}$ enthielt. Dieses Superoxydhydrat wird frei von Kali, wenn die vorher genannten orangegelben Körper lange genug mit concentrirter Salpetersäure behandelt werden. Es zeigte dann die Zusammensetzung, die der Theorie hinreichend gut entspricht:

	Lufttrocken.			Ueber $\dot{H}\ddot{S}$ getrocknet.		Berechn.	Atome.
$\dddot{Bi}$	88,78	88,76	88,47	89,5		89,9	1
O	3,11	3,24	3,06	3,2		3,2	1
$\dot{H}$	8,10	8,23	8,9	7,1	7,23	6,9	2

Wenn siedende Kalilauge, die 10 oder 20 Th. Kali auf 1 Th. Wismuthoxyd enthält, mit Chlor behandelt wird, so färbt sich das Wismuthoxyd roth und die Farbe wird beim Trocknen über Schwefelsäure braunroth. Die Substanz ist ein Gemenge, wie die früheren, von Wismuthoxyd, höheren Oxyden desselben und Kali, und hinterlässt, mit Salpetersäure behandelt, das vorerwähnte orangegelbe Zersetzungsproduct.

Der auf ähnliche Weise aus höchst concentrirter Kalilauge von Arppe bereitete rothe Körper, dem Arppe durch verdünnte Salpetersäure alles Kali und Wismuthoxyd entzogen haben will und die Formel $\dot{H}\dddot{Bi}$ zutheilt, ist nach dem Verf. ein Gemenge, welches nur höchstens 28 p.C. Wismuthsäurehydrat, dagegen 6,6 p.C. Kali und 1,32 p.C. Kohlensäure enthält. Auch durch erneute Behandlung mit Chlor in überschüssiger Kalilauge verändert er sich nicht wesentlich weder in Farbe noch in Zusammensetzung. Bei Behandlung dieser rothen Körper mit verdünnter Salpeter-

säure ist eine Zersetzung schwer zu vermeiden, und wenn diese weiter vorschreitet, so erhält man unter Sauerstoffentweichen einen orangegelben Körper. Wird die Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nur kurze Zeit vorgenommen, so wird ebenfalls unter Sauerstoffentwickelung die rothe Farbe etwas heller und die Substanz hat dann die annähernde Zusammensetzung $\dddot{\mathrm{Bi}}\dddot{\mathrm{Bi}}_3 + 6\dot{\mathrm{H}}$. Behandelt man aber mit concentrirter Salpetersäure bis zum Aufhören der Gasentwickelung, so hat der über Schwefelsäure getrocknete ziegelrothe Rückstand die Zusammensetzung:

$\dddot{\mathrm{Bi}}$	88,6
O	4,4
$\dot{\mathrm{K}}$	1,9
$\dot{\mathrm{H}}$	4,7

woraus sich nach Abzug des Kali- und Wassergehalts allerdings für den Rest die Zusammesetzung der Wismuthsäure nahezu ergiebt. Der Verf. hält jedoch eine solche Umrechnung bei dem bedeutenden Wassergehalt nicht für zulässig.

Versuche, mit Essigsäure statt mit Salpetersäure die Isolirung der höchsten rothen Oxydationsstufe zu bewerkstelligen, führten eben so wenig zum Ziel. Der anscheinend homogene Körper von schön rother Farbe hatte die Zusammentzung:

$\dddot{\mathrm{Bi}}$	87,8	88,4
O	4,1	3,9
$\dot{\mathrm{K}}$	2,5	—
$\dot{\mathrm{H}}$	5,4	5,7

und der Verf. schliesst, dass diese Gemenge ausweisen, es existire noch eine höhere Oxydationsstufe als BiO_4, aber sie lasse sich nicht rein darstellen.

Die sogenannte wasserfreie braune Wismuthsäure Arppe's gelang dem Verf. ebenfalls nicht darzustellen. Dagegen erhielten Boedecker und Deichmann dieselbe auf folgende Art:

Es wurde eine Lösung salpetersauren Wismuthoxyds mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium im Ueber-

schuss versetzt, wobei sich ein dunkelbraunes Pulver abschied. Dieses bestand, gehörig ausgewaschen und mit Wasser ausgekocht, aus *Wismuthsäurehydrat*, frei von Kali, Cyan und sonstigen Beimengungen.

Das braune Pulver verliert im Luftbade allmählich 2,48 p.C. Wasser bis 150° C., welches die Verf. aber nicht als chemisch gebundenes betrachten, da es succesiv weggeht. Das bei 150° getrocknete Präparat giebt bei weiterem starken Erhitzen Wismuthoxyd, Sauerstoff und Wasser und zwar entsprechend der Zusammensetzung $\overset{\cdots}{\mathrm{Bi}} + 2\dot{\mathrm{H}}$.

	Gefunden.	Berechnet.	Nach Atomgew.
$\overset{\cdots}{\mathrm{Bi}}$	87,6	87,31	234
O_2	—	5,97	16
$\dot{H}_2$	6,4	6,72	18

Bei dieser Darstellung der Wismuthsäure spielt das dem Cyankalium beigemengte cyansaure Kali gar keine Rolle, wie directe Versuche mit letzterem Salz und Wismuthoxydsalz lehrten.

XIII.

Die Verbindungen des Jods mit Zinn.

Die bis jetzt noch etwas abweichenden Angaben über die Jodzinnverbindungen hat Personne (*Compt. rend. LIV*, 216) durch neue Untersuchungen aufzuklären versucht.

Wenn gleiche Aequivalente Jod nnd Zinn in zugeschmolzenen Röhren erwärmt werden, so tritt bei 50° Einwirkung ein, die bis zur Lichtentwickelung sich steigert. Die geschmolzene Masse besteht aus Zinn und Zinnjodid. Digerirt man eine Schwefelkohlenstofflösung von Jod mit Ueberschuss von Zinn, so löst sich nur Zinnjodid ohne Spur von Jodür. Nur durch Behandlung von Zinn mit Jodwasserstoffsäure (s. dies. Journ. LX, 190) oder durch

doppelte Zersetzung nach Boulay's Angabe erhält man Zinnjodür.

Das *Zinnjodür* krystallisirt in orangerothen Octaedern, die man sowohl durch Schmelzen, als auch durch Verdampfen seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff gewinnt. Aus überschüssiger Jodwasserstoffsäure scheidet es sich in krystallinischen Krusten aus, ebenso aus Lösungen von Zinnchlorür und jodhaltigem Jodkalium. Es schmilzt bei 146° unter Ausgabe gelber Dämpfe und siedet bei 295°, seine Dämpfe verdichten sich in rothen Nadeln. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Aether und absoluten Alkohol, mit den drei letzteren scheint es Verbindungen einzugehen. Mit Wasser zersetzt es sich, ohne Oxyjodide zu bilden, in Jodwasserstoff und Zinnsäure.

Mit alkalischen Jodüren scheint es sich nicht zu vereinigen, aber mit Ammoniak liefert es drei Verbindungen, $(SnJ)_2(NH_3)_3$, $SnJ_2(NH_2)_2$ und $SnJ_2(NH_3)_3$, alle drei flüchtig und durch Wasser zersetzbar. Von diesen ist die erste gelb, die anderen beiden farblos. Man erhält sie leicht durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in die Lösung des Zinnjodids in Schwefelkohlenstoff oder Aether.

Das *Zinnjodür*, aus Lösungen vermittelst doppelter Zersetzung dargestellt, bildet rothgelbe Nadeln, welche über Schwefelsäure getrocknet noch hartnäckig Wasser zurückhalten. Sie schmelzen in dunkler Rothgluth und zersetzen sich dabei. Bei Schmelzhitze des Glases destilliren sie und liefern eine zinnoberrothe Masse. Mit Wasser zerlegen sie sich theilweis. In wässrigen Lösungen der alkalischen Chlorüre und Jodüre und in verdünnter Salzsäure lösen sie sich, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin kaum.

Durch Wasser erhält man aus ihm oder aus seiner Verbindung mit Jodkalium vier Oxyjodüre von gelber oder Orangefarbe, die aber schwierig völlig rein darzustellen sind. Die Formeln derselben sind:

$$(SnJ)_3 + \dot{Sn},\ (SnJ)_3 + \dot{Sn}_2,\ SnJ + \dot{Sn},\ SnJ + 2\dot{Sn}.$$

Doppeljodüre mit den Jodalkalien hat schon Boulay beschrieben und der Verf. hat diese Angaben bis auf die Analyse bestätigt gefunden. Das *Kaliumsalz* scheidet sich

in schwefelgelben Krystallen aus, $KJ + 2.SnJ + 9\dot{H}$, welche über Schwefelsäure oder bei 100° 6 Atome Wasser verlieren, bei 140—150° unter Entwickelung von Jodwasserstoff sich zersetzen. Die Angabe Boulay's für die Zusammensetzung $KJ + 3.SnJ$ ist demnach unrichtig.

Das *Ammoniumsalz* hat die Zusammensetzung $NH_4J + 2.SnJ + 3\dot{H}$.

Man gewinnt beide ausser nach Boulay's Verfahren auch durch Digestion von Zinn mit Jod in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium.

Zinnbromid erhält man leicht wie das Jodid durch Behandlung von Zinn mit Brom in Schwefelkohlenstoff. Dabei kann leicht ein Gehalt des Broms an Jod erkannt werden, indem zuerst das Brom sich bindet und das Jod dann mit seiner eigenthümlichen Farbe im Schwefelkohlenstoff gelöst bleibt.

XIV.
Ueber die Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors.

Zu den jetzigen Kenntnissen über diesen Gegenstand hat E. Baudrimont (*Compt. rend. LV*, 419) mehrere neue hinzugefügt.

Das *Phosphorbromid*, PBr_5, existirt in zwei Modificationen: einer rothen unbeständigen und einer gelben beständigen. Bei 100° zersetzt es sich in einem indifferenten Gas in PBr_3 und Br_2.

An feuchter Luft verwandelt es sich allmählich, bei Destillation mit trockner Oxalsäure sofort in *Phosphoroxybromid*, PBr_3O_2, welches schöne perlglänzende fast farblose Blätter von 55° Schmelzpunkt, 193° Siedepunkt und 10,06 Dampfdichte (= 4 Vol.) bildet.

Phosphorbromsulfid, PBr_3S_2 (s. d. J. LXXXVII, 303), erhält man sowohl durch Behandlung des Phosphorbromids mit Schwefelwasserstoff oder Antimonsulfür, als auch durch Lösen

von 2 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Phosphorbromür. Die letztere Weise der Darstellung ist leicht, aber die Reinigung schwierig, inzwischen erreicht man sie durch Destillation und nachherige wiederholte successive Behandlung mit Wasser. Das Phosphorbromsulfid krystallisirt in citronengelben Lamellen, die bei 39° schmelzen, bei 215° sieden und sich dabei theilweis unter Abgabe von Schwefel zersetzen.

Das Phosphorchlorid erleidet noch mancherlei bisher unbekannte Zersetzungen. Zunächst lässt sich sein Chlorgehalt direct sowohl theilweis als ganz durch Sauerstoff ersetzen. — Mit Selen liefert es Phosphorchlorür und Selenchlorür, durchaus kein der Schwefelverbindung entsprechendes Phosphorchlorselenid. — Jod im Ueberschuss zersetzt das Phosphorchlorid in Phosphorchlorür und Chlorjod, JCl welches letztere sich mit Ueberschuss von PCl_5 verbinden kann.

Die Verbindung des *Phosphorchlorids mit Selenchlorür*, $PCl_5, SeCl_2$, ist eine feste orangerothe, in höherer Temperatur carmoisinrothe Masse; die mit *Chlorjod*, PCl_5, JCl, bildet schöne orangefarbige Nadeln, welche die Haut wie glühendes Eisen ätzen. Dampfdichte 4,993.

Auf die Metalle wirkt Phosphorchlorid mehr oder weniger energisch ein, tritt an sie einen Theil seines Chlors ab und die entstandenen Metallchloride verbinden sich meistens mit dem Phosphorchlorür. In Rothgluth jedoch wird alles Chlor an die Metalle übertragen und es entstehen zuweilen selbst Phosphormetalle. Besonders leicht greift Phosphorchlorid das Platin an und das gebildete *Doppelchlorid von Platin und Phosphor* verflüchtigt sich zu nicht geringem Antheil. Das $PCl_5, PtCl$ ist ein ochergelbes Pulver, welches man durch Sublimation nur schwierig rein erhält. Aus der Flüchtigkeit dieser Verbindung erklären sich vielleicht die Schwierigkeiten, welche Hofmann und Cahours bei der quantitativen Bestimmung des Platins in den chlorwasserstoffsauren Doppelsalzen der Phosphorbasen zu überwinden hatten.

Mit Schwefelverbindungen zersetzt sich Phosphorchlorid in Producte, wie sie schon von R. Weber (s. dies. Journ. LXXVII, 65) zum Theil beobachtet worden. Der Verf.

hat ausserdem das Verhalten des Phosphorchlorürs gegen Schwefelmetalle geprüft. Dabei stellte sich heraus, dass PCl_3 mit den alkalischen Schwefelmetallen sich im Chlormetalle und Phosphorsulfür, PS_3, umsetzt, welches letztere von den Chloriden abdestillirt werden kann, dass es mit den Sulfüren des Antimons, Zinns und Quecksilbers, so lange man es nicht im Ueberschuss anwendet, Doppelsulfüre von PS_3 mit dem angewandten Metallsulfür liefert.

Leitet man Phosphorchlorid und Schwefelwasserstoff durch rothglühende Röhren, so bildet sich Phosphorsulfid, PS_5. Mit Schwefelmetallen zersetzt sich Phosphorchlorid zunächst unter Bildung von Phosphorchlorsulfid (so Weber l. l.), welches seinerseits durch Ueberschuss des Schwefelmetalls schliesslich in Phosphorsulfid übergeführt wird. Aber Verbindungen des Phosphorsulfids entstehen nicht, weil dieses durch jeden Ueberschuss von Phosphorchlorid in Sulfür und Chlorschwefel zerlegt wird:

$$2.PS_5 + PCl_5 = 2(PS_3) + 2(SCl) + PCl_3.$$

Unter den Verbindungen des *Phosphorsulfürs* hat der Verf. nur das einzige mit *Schwefelquecksilber*, $3.HgS + PS_3$, isoliren können. Es ist ein orangerother Körper, der beim Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth wird, und sich sublimiren lässt, obwohl nicht ganz unzersetzt.

Das *Phosphorchlorsulfid*, PCl_3S_2, (s. a. d. Journ. LXXXVII, 301) erhält man am leichtesten durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Dreifach-Schwefelantimon: $3.PCl_5 + 2.SbS_3 = 3(PCl_3S_2) + 2.SbCl_3$. Der Verf. hält diese Verbindung für ein werthvolles Mittel zur Darstellung vieler geschwefelter Verbindungen.

Ausserdem hat der Verf. die schon von R. Weber und Casselmann dargestellten Verbindungen des Phosphorchlorids mit Chloraluminium, Eisenchlorid und Zinnchlorid ebenfalls bereitet und untersucht. Das letztere $PCl_5 + 2.SnCl_2$ zersetzt sich mit Wasser in ein Phosphat, $\ddot{Sn}_2\dddot{P} + 8\dot{H}$.

Eine Verbindung von $PCl_5, 3.HgCl$ erhält man durch directe Vereinigung beider Bestandtheile in farblosen, perlglänzenden, leicht schmelzbaren und flüchtigen Nadeln.

XV.

Ueber die Atomendichte des Phosphorchlorids und Phosphoroxychlorids.

Gleichzeitig mit Geuther (s. d. Journ. LXXVIII, 180) aben sich auch A. Béchamp und C. Saintpierre Compt. rend. t. LV, 58) mit dem Nachweis beschäftigt, dass hosphorchlorid und Phosphoroxychlorid, wenn sie in Phoshorsäure übergehen, niemals die dreibasige, sondern die inbasige (Meta) Phosphorsäure liefern, vorausgesetzt, dass an gegen Ende der Operation die Anwesenheit einer auerstoffbase, sei es auch nur des Wassers, vermeide. Die erf. sind zu dieser Arbeit durch eine schon vor längerer eit von Béchamp (s. dies. Journ. LXVIII, 489) gemachte eobachtung über Bildung der Metaphosphorsäure bei Einirkung des Phosphoroxychlorids auf organische Substanzen eranlasst worden.

Die gegenwärtigen Versuche wurden in folgender Weise ngestellt: man trug völlig trocknes essigsaures Silberoxyd n einen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid ein, indem ie Temperaturerhöhung vermieden wurde, destillirte nach 4 Stunden das Acetylchlorür und Phosphoroxychlorür in nem Wasserstoffstrom bei 100° ab und behandelte den ocknen Rückstand mit Wasser. In Lösung ging nichts s Phosphorsäure und zwar einbasige; denn sie coagulirte fort Eiweiss, fällte Chlorbaryumlösung und nachdem sie t kohlensaurem Natron neutralisirt war, Silbersalpeter iss. Dieses Natronsalz, mit etwas Essigsäure versetzt, agulirt ebenfalls Eiweiss.

Daraus folgt, dass die Moleküle PCl_5 und PO_2Cl_3 einsig sind und die Zersetzung so vor sich ging: $2.PO_2Cl_3$ $3.C_4H_3AgO_4 = 3.AgCl + 3.C_4H_3O_2Cl + 2\dddot{P}$. Die Verf. ben aber auch das Molekül PO_5, aus einem dreibasig osphorsauren Salz isolirt, als einbasig befunden. Sie verren dabei folgendermaassen: das aus gewöhnlichem phosorsauren Natron ausgefällte Silbersalz $\dot{A}g_3\dddot{P}$ wurde im cuo völlig getrocknet und dann 24 Stunden mit einem

Ueberschuss von Chloracetyl in Berührung gelassen. Darauf goss man die Flüssigkeit ab und gewann aus ihr durch Fractionirung Chloracetyl und Essigsäureanhydrid. Der feste weisse Rückstand, in einem Wasserstoffstrom und über Kalk im Vacuo völlig getrocknet, gab mit Wasser eine sehr saure Lösung, die eine Spur Silberoxyd und sonst nur Phosphorsäure mit allen Eigenschaften der Metaphosphorsäure enthielt. Demnach wurde die dreibasige Phosphorsäure, sobald sie aus ihrer Verbindung wasserfrei ausschied, einbasig und die Reaction fand folgendermaassen statt: $\dot{A}g_3\dddot{P} + 3.C_4H_3O_2Cl = AgCl + 3.C_4H_3O_3 + \dddot{P}$. Sobald aber die dreibasige Phosphorsäure im Moment ihrer Abscheidung eine Base, selbst nur Wasser, vorfindet, wird sie dreibasige. Leitet man z. B. über $\dot{A}g_3\dddot{P}$ trocknen Chlorwasserstoff, so erhält man keine Spur Metaphosphorsäure sondern nur dreibasige.

Die wahre Phosphorsäure scheint demnach die durch Verbrennen des Phosphors sich bildende einbasige zu sein die Pyro- und Metaphosphorsäure sind molekuläre Modificationen derselben.

XVI.
Trennung von Cäsium und Rubidium.

Oscar D. Allen (*Amer. Journ. of sc. and arts Nov.* 1862 hat die Trennung nach anderen Methoden als den von Bunsen angegebenen, durch absoluten Alkohol, versucht Pikrinsäure führte nicht zum Ziele, eben so wenig die Platinverbindungen der Alkalimetalle. Dagegen wurde mit den Bitartraten ein günstiger Erfolg erzielt. Die kohlensauren Salze von Cäsium und Rubidium wurden mit doppelt so viel Weinsäure versetzt, als zur Sättigung erforderlich, und die Lösung concentrirt, bis sie bei 100° fast gesättigt war. Die beim Abkühlen sich bildenden Krystalle zeigten die Rubidiumlinien stärker als die ursprüng

liche Mischung, während die Cäsiumlinien viel schwächer erschienen. Durch dreimaliges Umkrystallisiren wurde das Rubidiumsalz rein erhalten. Um zu sehen, ob das löslichere Cäsiumbitartrat durch fractionirte Krystallisation vom Rubidiumsalze getrennt werden könne, wurde die Lösung, aus welcher die ersteren Krystalle sich abgeschieden hatten, etwa auf die Hälfte abgedampft, worauf sich beim Erkalten eine sehr kleine Menge von Salz der beiden Alkalien abschied. Diese Operation wurde dreimal wiederholt, worauf die zur Trockne verdampfte Lösung nur noch die Cäsiumlinien gab. Die Zwischenproducte, welche beide Alkalien enthielten, wurden vereinigt und neue Mengen der beiden Salze auf die angegebene Weise daraus erhalten. Bei viermaliger Behandlung von 40 Grm. des Salzgemisches wurden 23,77 Grm. Cäsiumbitartrat und 12,51 Rubidiumsalz erhalten, während 3,74 Grm. ungetrennt blieben.

Obwohl übrigens das Cäsiumsalz, nachdem es durch Glühen in kohlensaures verwandelt worden war, bei der Prüfung mittelst des Spectroskops keine Verunreinigung zeigte, so ergab sich doch, als es in Chlorid verwandelt worden war, dass es noch eine Spur von Rubidium enthielt. Wiederholtes Umkrystallisiren entfernt auch diese Spur. Allen hat auch die Zusammensetzung und Löslichkeit der entsprechenden weinsauren Salze des Rubidium und Cäsium untersucht.

Das Rubidiumbitartrat krystallisirt aus heissen Lösungen in grossen, farblosen, durchsichtigen, flachen Prismen, welche an der Luft und bei 100° C. unveränderlich sind. Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz gab die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ HRb \end{matrix}\right\} O_4.$$

Ein Theil Salz braucht zu seiner Lösung 8,5 siedendes oder 84,5 Wasser von 25° C.

Die Krystalle des entsprechenden Cäsiumsalzes waren von gleicher Form, aber meist kleiner. Bei 100° verhielt es sich wie das Rubidiumsalz und zeigte die entsprechende Formel

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ HCs \end{matrix}\right\} O_4.$$

Ein Theil des Salzes braucht zur Lösung 1,02 siedendes Wasser und 10,3 Wasser von 25° C. Das Rubidiumsalz braucht also acht Mal so viel Wasser als das Cäsiumsalz, was die Trennung beider Salze durch Krystallisation möglich macht.

XVII.
Rubidium in Runkelrüben.

Der Salzrückstand von den zu Zucker verarbeiteten Runkelrüben wird von Lefebvre in Corbehem (Depart. Pas de Calay) zur Salpeterfabrikation benutzt und die von dieser Fabrikation rückständigen Laugen enthalten Chlorrubidium, welches auf folgende Art gewonnen wird (*Compt. rend. t. LV*, 430).

Die Laugen von 40° B. äschert man mit Sägespänen ein, um den Schwefel abzubrennen und die Salpetersäure zu zerstören. Den kohligen Rückstand laugt man aus und die Lösung, auf $\frac{1}{16}$ eingedampft, liefert Krystalle, während die Mutterlauge davon, 35° B. stark, das Rubidium in Lösung behält. Um die darin enthaltenen Carbonate, Sulfüre, Bromüre und Jodüre zu zerstören, übersättigt man sie mit Salzsäure und versetzt das Filtrat kochend mit Salpetersäure, bis keine rothen Dämpfe mehr erscheinen. Dann befinden sich nur noch Sulfate und Chlorüre in der Lösung. Diese wird zu 5° B. verdünnt und kochend mit einer siedenden gesättigten Lösung Kaliumplatinchlorids vermischt. Es scheidet sich Rubidiumplatinchlorid mit nur so wenig Kaliumplatinchlorid verunreinigt aus, dass letzteres durch einige Auskochungen zu entfernen ist.

Der Salzrückstand von der Salpeterfabrikation enthält im Kilo 4,9 Grm. Chlorrubidium, der von den Zuckerrüben 1,75 Grm. Nach den Ergebnissen der letzten zwei Jahre brachte 1 Hectar 226 Grm. Chlorrubidium.

Folgende war die Zusammensetzung der Salzrückstände aus verschiedenen Runkelrübenfabriken:

a) aus der Fabrik von Lens, Béthune.
b) aus der Fabrik von Dunkerque.
c) aus der Fabrik von Albert (Somme).
d) aus der Fabrik von Soissons.

	a.	b.	c.	d.
Wasser und Unlösliches	26,22	19,82	17,47	13,36
$\dot{K}\ddot{S}$	12,95	9,88	2,55	3,22
KCl	15,87	20,59	18,45	16,62
RbCl	0,13	0,15	0,18	0,21
$\dot{Na}\ddot{C}$	21,52	19,66	19,22	16,54
$\dot{K}\ddot{C}$	23,40	29,90	42,13	50,05

XVIII.
Ueber die Gase der Steinkohlen.

Eine Anzahl Kohlensorten, welche auf den französischen Markt zu kommen pflegen, hat Commines de Marsilly (*Compt. rend. t. LIV*, 1273) in Bezug auf die Menge Gas, welche sie bei der trocknen Destillation geben, und welches die Zusammensetzung des Gases ist, untersucht.

Da die Analyse des Gases einen technischen Zweck hatte, so begnügte sich der Verf. mit einer approximativen Genauigkeit, indem er dasselbe Gas zahlreichen Analysen unterwarf. Er fing in Röhren von 20 C.C. Inhalt, die in Zehntel getheilt waren, das Gas über Quecksilber auf, liess durch Kali Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, dann durch Pyrogallussäure Sauerstoff, durch rauchende Schwefelsäure Aethylen und die andern Polycarburete des Wasserstoffs absorbiren und analysirte den Rest, der aus Sumpfgas, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand, eudiometrisch. Er bemerkt, dass man die rauchende Schwefelsäure nicht länger als höchstens 24 Stunden wirken lassen darf, sonst zersetze sie merklich Sumpfgas; dass Brom ebenfalls nicht

ohne Wirkung auf Grubengas und Wasserstoff sei; dass Alkohol ungenügende Resultate bei der Trennung der Polycarburete gebe.

Die Resultate der Untersuchung, bei welchen die Kohlen entweder zu 8—10 Grm. in schwerschmelzbaren Glasröhren oder zu 800—1000 Grm. in Sandsteinretorten erhitzt wurden, sind folgende:

1) Die *magere* französische Kohle gab pro Kilogr. 21(Liter Gas, welches 14,61 Sumpfgas, 5,58 Kohlenoxyd, 79,7: Wasserstoff enthielt, mit wenig leuchtender Flamme brannt und specifisch leicht war. Die Flamme dieser brennende Kohle ist heiss und kurz. Sie sind zur Gasbereitung untauglich.

2) Die *halbmageren* Kohlen gaben pro Kilogr. bis 30 Liter Gas, welches sehr wenig Polycarburete, ziemlich vie Sumpfgas und hauptsächlich Kohlenoxyd und Wassersto enthielt.

3) Die *fetten Schmiedekohlen* gaben bei 300—320° pr Kilogr. 3—4 Liter Gas, wenn sie frisch aus der Grub kamen. Das Gas war sehr leuchtend und bestand (aus de Kohle von Agrappe bei Mons gewonnen) aus wenig Wasserstoff und Kohlenoxyd, Spuren von Polycarbureten, hauptsächlich aus Sumpfgas und Stickstoff. Die Ausbeute a Gas ist 250—270 Liter pro Kilo. (Diese Angaben sin sehr unklar und wiedersprechend. D. Red.) Es zeichne sich von dem Gas aus halbmagern Kohlen durch eine reichern Gehalt an Polycarbureten aus.

4) Die *fetten* Kohlen mit langer Flamme gaben 30 Liter Gas pro Kilo. Bei 300° entwickelt sich vornehmlic Grubengas oder Stickstoff und Kohlensäure. Diese Kohle dienen hauptsächlich zur Gasfabrikation und geben mel Gas und reicheres an Polycarbureten aus, wenn sie frisc sind, als wenn sie schon einige Zeit an der Luft gelege haben. Bei langsamem Erhitzen liefern sie weniger Ga als bei schnellem. Uebrigens ist die Zusammensetzung de Gases aus verschiedenen Proben fetter Kohlen sehr wecl selnd. Bei grossem Reichthum an Sumpfgas enthält e zwischen 5 und 16 p.C. Polycarburete.

5) Die *trocknen* Kohlen mit langer Flamme geben nicl

so viel Gas als die vorigen, indessen sind sie doch zur Gasfabrikation tauglich, denn ihr Gas ist gut leuchtend. Bei dieser Kohle beobachtete der Verf. die Aenderungen der Zusammensetzung des Gases in dem Maasse, als es sich entwickelte. Zuerst erschienen die Polycarburete, welche am Ende ganz ausblieben; das Grubengas verharrt bis ans Ende, wird aber zuletzt spärlicher als am Anfang; das Kohlenoxyd nimmt wenig zu, aber der Wasserstoff wird sehr beträchtlich.

Die allgemeinen Schlussfolgerungen, welche der Verf. zieht, sind folgende:

Man sollte nur frisch aus der Grube kommende Kohlen verwenden und sie schnell der nöthigen Hitze aussetzen.

Das Gas bewahre man nicht lange Zeit im Gasbehälter auf, denn nach 40 Tagen hat es nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung, indem es wasserstoffreicher wird.

(Diese aphoristischen Bemerkungen werden wohl besser verstanden werden, wenn man des Verf. Mémoire vom 10. Mai 1858 vergleicht. D. Red.)

XIX.
Ueber die Consitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Von
J. G. Gentele.

(Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, p. 36.)

E. Von den Kohlenwasserstoffen insbesondere.

Aus dem Vorhergehenden möchte nun der Schluss zu ziehen sein, dass wir die organischen Verbindungen mit weit mehr Erfolg werden beurtheilen können, *wenn wir uns von der Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffe selbst eine klarere Einsicht verschafft haben. So können sich offenbar*

$CH_2 + CH = (C_2H_3)$ nicht verhalten wie
$CH_2 + CHC_2H_3 = C_4H_6 = 2 \times (C_2H_3)$ und
$CH + CC_2H_3 = C_4H_4 = 2 \times C_2H_2$ und
$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$ nicht wie
$CH_2 + C(C_4H)_2$ u. s. w.

Nach Allem, was nun vorliegt, und noch angeführt werden wird, giebt es wenigstens folgende Arten von Kohlenwasserstoffen:

1) *Carbüre. Hydrocarbüre*, entsprechend dem *Kohlensäuretypus* z. B. $CO_2 + CO_2$.

$CH_2 + CH_2$. C_2H_4.
$CH_2 + CHC_2H_3$. C_4H_6
$CH_2 + CHC_4H_5$. C_6H_8 u. s. w.
$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$. $C_{12}H_6$.

2) *Hydrocarbide*, entsprechend dem *Kohlenoxydtypus*.

$CO + CO$.
z. B. $CH + CH = C_2H_2$.
$CH + CC_2H_3 = C_4H_4$.
$CH + CC_4H_5 = C_6H_6$ u. s. w.

3) *Hydrosupercarbüre*, entsprechend dem *Oxalsäuretypus*.

$CO_2 + CO$.
z. B. $CH_2 + CH = C_2H_3$.
$CH_2 + CC_2H_3 = C_4H_5$.
$CH_2 + CC_4H_5 = C_6H_7$ u. s. w.

4) *Hydrosupercarbüre*, entsprechend dem *Mesoxalsäuretypus*.

$CO_2 + 2.CO$.
z. B. $CH_2 + 2.CH = C_3H_3$.
$CH_2 + 2.CC_2H_3 = C_7H_8$ u. s. w.

5) *Hydrohypercarbide*, entsprechend den niedrigeren Oxydationsstufen des Kohlenstoffs in seinen Sauerstoffsäuren, z. B. C_6H, C_4H, C_2H, CH.

Die Kohlenwasserstoffsäuren mit höheren Atomzahlen entstehen demnach, wenn in den einfacheren Kohlenwasserstoffen, z. B. in $CH_2 + CH_2$ 1 Atom H durch ein Carbür oder Carbid, z. B. in $CH_2 + CHC_2H_3$ ersetzt wird, und es sind die Carbüre und Carbide im Stande, alle einzelnen Atome H zu ersetzen, und selbst in anderen Carbüren. Eine nothwendige Folge davon ist dann, dass ihr Atomvolum, Ausdehnung etc. bei den homologen Gliedern den gleichen Werth hat; und da auch die Sauerstoffverbindungen nur Substitutionsproducte derselben sind, so muss *$CH_2 + CHC_2H_3$* und $COH + CHC_2H_3$, $COH + COC_2H_3$

einerlei Volumen mit $CO_2 + CO_2$, und $CH + CC_2H_3$, $CCl + CC_2H_3$ etc. einerlei Volumen mit $CO + CO$ einnehmen, so dass alle meine Aufstellungen in den meisten Fällen nicht mit den Erfahrungen über das Dampfvolumen der Verbindungen in Collision gerathen werden.

a) Von den Hydrocarbüren und ihren Substitutionsproducten im Speciellen.

1) *Die einfachste Form ist*

CH_2, oder
$CH_2 + CH_2$ wovon
$COH + CH_2$, Holzäther,
$COH + CH_2, HO$, Holzgeist,
$COH + COH$, Aldehyd, unbekannt,
$CO_2 + COH, HO$, Ameisensäure.

2) *Wenn in diesem Kohlenwasserstoffe* 1 *Atom H durch ein Hydrosupercarbür ersetzt ist, so entstehen durch Substitution noch alle die der vorigen Reihe entsprechenden Glieder;* z. B. bei

$CH_2 + CH(C_2H_3)$, Aethylwasserstoff, *Aethylreihe,*
$CH_2 + CH(C_{12}H_5)$,

die oben angeführten Glieder der *Benzoëreihe*, mit allen ihren Derivaten, *Amiden*, *Alkoholen*, *Aldehyden*, *Säuren*, *Aldehydsäuren*, *Aminsäuren u. s. w.* Nur will ich noch für diese Substitutionsproducte auf das wiederholt aufmerksam machen, was ich *über die saure und basische Natur derselben und über ihre Ursache* Bd. LXXIX, p. 247 dieses Journals *angeführt habe.* Ebenso entstehen aus ihnen die den Kohlenoxyden entsprechenden Verbindungen, ihre *Alkohole*, *Amide* u. s. w.

Z. B. von $CO + CH, CAd + CH$;
Methyliak.
von $CO + CC_2H_3, CAd + CC_2H_3$.
Aethyliak.

3) *Wenn in dem Kohlenwasserstoffe $CH_2 + CH_2$* 2 *Atome H durch Supercarbüre oder Carbide ersetzt sind, wie in $CHC_2H_3 + CHC_2H_3$, dem dem Aceton entsprechenden Kohlenwasserstoff, so kann die Substitution des H durch O nur die*

den Aethern $COC_2H_3 + CHC_2H_3$,
den Alkoholen $COC_2H_3 + CHC_2H_3, HO$
und den Aldehyden $COC_2H_3 + COC_2H_3$

entsprechenden Producte hervorbringen, und es können weitei nur die Substitutionsproducte des Alkohols und Aldehyd entstehen, ebenso ist eine Reduction in $CC_2H_3 + CC_2H$ möglich, *aber eine Säure kann sich nicht bilden, wenn nicht ei solcher Kohlenwasserstoff, der H vertritt, ausgeschieden wird.* Die Aldehyde dieser Art, in welchen übrigens zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe vorhanden sein können, z. B. in $COC_2H_3 + COC_4H_5$ *haben mit den übrigen Aldehyden ihr Verhalten gegen schwefligsaure Alkalien, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff* und *Ammoniak gemein*, aber unterscheiden sich dadurch von ihnen, dass wasserbildende Körper, wenn sie nicht selbst den H dazu liefern, sie nicht reduciren können. Werden sie aber doch reducirt, so wird zugleich das Supercarbür in ihnen reducirt, wie bei Aceton angeführt wurde. Welche Producte durch Einwirkung oxydirender Stoffe auf solche Aldehyde entstehen, hängt hauptsächlich von den sie componirenden Hydrosupercarbüren oder Carbiden ab.

4) *Wenn in dem Kohlenwasserstoffe $CH_2 + CH_2$* 3 *Atome H durch Hydrosupercarbüre oder Supercarbide ersetzt sind*, wie in $CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$, dem *Fune* oder *Benzin*, *so hat man wie bei Fune als Substitutionsproducte des H* durch O *blos einen Aether, einen Alkohol, aber kein Aldehyd und keine Säure.* Folgendes sind die Substitutionsproducte des H in Fune durch O:

$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Fune, Benzin,
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Carbolsäure,
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$, Carbolsäure, Alkohol,

durch Ad:

$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Anilin, Amid.

Da es kein Aldehyd und keine Säure geben kann wie die Formel zur Genüge ausweist, so fehlen das Aldehydammoniak, die Zersetzungsproducte desselben mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, und mit Schwefelammonium, die Aldehydsäure; auch kann die dem reducirten Aldehyd oder dem Kohlenoxyde entprechende Verbindung nicht entstehen.

Die Substitutionen des H im Fune durch Brom, Chlo sind davon im Toluol ähnlich.

$CBrC_2H_3 + C(C_4Br)_2$, Tribromfune, Aether,
$CBrC_2H_3 + C(C_4Br)_2, 3.HBr$, Trihydrobromtribromfune, so auch mit Chlor.

Substitutionen des Alkohols:
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$, Carbolsäure.
$COC_2H_3 + C(C_4Cl + C_4H)HO$, Chlorcarbolsäure.
$COC_2H_3 + C(C_4Cl)_2, HO$, Bichlorcarbolsäure.
$CO(C_2H_2Cl) + C(C_4Cl)_2, HO$, Trichlorcarbolsäure.
$CO(C_2Cl_3) + C(C_4Cl)_2, HO$, Quintichlorcarbolsäure.
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Carboläther.
$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Carbolamid. Anilin.
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, CyO$, cyansaurer Carboläther.

Alle diese Substitutionsproducte und noch viele andere hierher gehörige sind aus dem Fune wirklich hergestellt worden, so das Anilin, aus diesem die Carbolsäure und umgekehrt.

Wegen der Amide der Hydrosupercarbüre,

$CAdH + CH_2$, *$CAdH + CHC_2H_3$*, *$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$*,
Methylamin Aethylamin Anilin

welche sich alle von substituirten Kohlensäuren ableiten, wogegen $CAd + CH$ Methyliak und $CAd + CC_2H_3$ von den ihnen zugehörigen substituirten Kohlenoxyden deriviren, sei es erlaubt, noch folgendes anzumerken:

Durch weitere Substitution des H in Ad, z. B.: in

$$CAdH + CHC_2H_3, \text{ Aethylamin} =$$
$$= H, NH(CH_2 + CC_2H_3) = H, NHC_4H_5,$$

worin C_4H_5 wieder Supercarbüre $(CH_2 + CC_2H_3)$, können diese Basen wie Aethylamin in Biäthylamin,
$HN(C_4H_5)_2$ und in Triäthylamin
$C_4H_5, N(C_4H_5)_2$ übergehen. Aber wenn eine solche Substitution von H durch Supercarbüre in den Amiden statt hat, so ist es nicht allgemeine Regel, dass der H des Amids $NH_2 = Ad$ substituirt wird. Oefters erfolgt diese Substitution an dem H, der den Carbiden zugehört. Wenn das Anilin nämlich $CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$, oder
$H, NH(C(C_4H)_2 + CC_2H_3) = H, NHC_{12}H_5$ ist, so können nur noch 2H des Restes vom Ammoniak durch Supercarbüre ersetzt werden. Aber man hat im Anilin auch 3 At. H durch Kohlenwasserstoffe ersetzt, wie in Formevinemyl-

anilin. Demnach möchte es möglich sein, darin alle zelnen H-Atome durch Kohlenwasserstoffe zu ersetzen, wie in der Carbolsäure durch Chlor. Trivineanilin mö daher wohl sein:

$$CAdC_2(H_2C_4H_5) + C(C_4C_4H_5)_2$$

Ob in einer Amidbase, in welcher man noch 2 und 3 A H durch Hydrosupercarbüre ersetzt hat, der H des Ad oder der Carbüre selbst, substituirt worden sei, lässt sich übrigens mitteln; so kann $H,NHC_{12}H_5$ das Anilin

z. B. Oxanilid $= CO_2 + C(NHC_{12}H_5)$

den Harnstoff $CO_2 + C(NHC_{12}H_5 + Ad)$

und $CO_2 + C2(NHC_{12}H_5)$, entsprechend

Harnstoff $CO_2 + CAd_2$, geben, und $H,NC_{12}H_5$, C ebenfalls die entsprechenden Verbindungen, z. B.:

$$CO_2 + C(NC_{12}H_5, C_4H_5),$$

aber bei $C_4H_5, NC_{12}H_5, C_4H_5$, entsprechend H, N kann es nicht mehr geschehen, ohne dass ein Alkohol Kohlenwasserstoffs ausgeschieden wird, denn

$$CO_2 + CO, HO + C_4H_5, NC_{12}H_5, C_4H_5 =$$
$$= (CO_2 + C(NC_{12}H_5, C_4H_5)) + C_4H_5, O + HO;$$

analog

$$CO_2 + CO, HO + HNH_2 =$$
$$= (CO_2 + CAd) + HO, HO;$$

Oxamid

noch weniger können dem *Ammonium homologe Basen ex ren, so wenig als dieses selbst für sich existirt.* Sie sind, wir am Schlusse dieser Abhandlung sehen werden, A basen, verbunden mit einem Alkohol entsprechend Ammoniaksalzen der Säuren, von welchen ebenfalls das nicht abgeschieden wird.

Es ist auch noch zu erwähnen, dass es die Cyanan dieser Basen giebt, z. B.:

$$\text{Cyanilid} = Cy, NHC_{12}H_5,$$
$$\text{Cyan-Toluidin } Cy, NHC_{14}H_7,$$

worin das Carbür $C_{14}H_7 = (CH_2 + CC_{12}H_5)$. Die Fo enthält 1 At. H weniger als bisher angenommen wu aber die basische Natur dieser Verbindungen, wie die CyAd gemeinsame Unverdampfbarkeit sprechen für d Zusammensetzung derselben.

Das Verhalten der in den substituirten Kohlensäuren enthal-nen Supercarbüre möge gleichfalls hier berührt werden. Es önnen als Exempel genommen werden:

$CO_2 + CO, C_2H_3, HO$, *Essigsäure.*
$CO_2 + CO(CC_2H_3 + CC_4C_2H_3, C_4H)HO$, *Zimmtsäure.*
$CO_2 + CO(CC_4H_3 + C(C_6H)_2, HO$, *Alizarin.*
$CH_2 + CH(CC_4H_3 + C(C_6H)_2) =$
$= CH_2 + CHC_{18}H_5$, *Naphtalin.*

Zuerst ist ersichtlich, dass in den Carbüren selbst berall der ihnen zugehörige H durch Br, Cl etc. ersetzt erden kann; *oxydirende Körper haben aber einen sehr ver-hiedenen Einfluss, je nachdem der in ihnen selbst enthaltene O dr oder weniger lose gebunden ist, und je nach der Beschaffen-it des Supercarbids.* So wirkt NO_5 nicht auf Essigsäure; ier Jodsäure und Ueberjodsäure zersetzen sie in CO_2 und O. Ist die Essigsäure an Natron gebunden, so giebt sie eim Kochen mit halbüberjodsaurem Natron ameisensaures atron.

Damit dieser letztere Erfolg eintreffen könne, entsteht rst aus: $CO_2 + CO(CH + CH_2)NaO + 4O$
lie Verb. $CO_2 + CO + COH + CO + NaO + 2.HO$
nd dieses Product, das wir später noch näher kennen ler-en werden, zerfällt sofort nach der Gleichung:

$$(CO_2 + CO) + COH + CO, 2.HO + NaO =$$
$$= CO_2 + COH, NaO + CO_2 + COH, HO,$$

.h. in Ameisensäure.

In der *Chlor-* und *Bromessigsäure* hat man dieselben ersetzungsweisen, z. B. bei der Bromessigsäure

$$CO_2 + CO(CBrH + CH)HO + AgO + HO =$$
$$= CO_2 + COH + COH + COH, HO + AgBr;$$

ı entsteht statt 2 At. Ameisensäure das ameisensaure Al-ehyd, die Glykolsäure, die ohne Zweifel durch schickliche xydation Ameisensäure giebt.

Die *Bibromessigsäure* mit AgO, HO

$$CO_2 + CO(CBr + CBrH)HO + AgO, HO$$

ebt so $CO_2 + COH + COH + COBr, HO$ die *Bromglykol-ure,* worin 1 At. Br 1 At. H vertritt.

Die *Tribromessigsäure* muss mit AgO sich zerse nach der Gleichung:

$$CO_2 + CO(CBr + CBr_2)HO + 3 . AgO, HO$$
$$\text{in } CO_2 + COH, HO + CO_2 + CO_2,$$

also wohl in *Kohlensäure* und *Ameisensäure.*

Die *Zimmtsäure* giebt durch oxydirende Körper] zoësäure; das Zimmtaldehyd Bittermandelöl oder Ben säure.

Wenn in der Zimmtsäure

$$CO_2 + CO(CC_2H_3 + (CC_4C_2H_3, C_4H)HO,$$

welche entstand, wenn in der Benzoësäure

$$CO_2 + CO(C_2H_3 + C(C_4H)_2, HO)$$

1 At. H der Glieder C_4H durch C_2H_3 ersetzt wurde, di C_2H_3 wieder entfernt wird, so erhält man wieder Ben säure, so auch aus dem Zimmtaldehyd

$$COH + CO(CC_2H_3 + CC_4C_2H_3, C_4H)$$

wieder Bittermandelöl

$$= COH + CO(CC_2H_3 + C(C_4H)_2).$$

Es entsteht bei dieser Oxydation wohl erst aus C_2E $= (CH_2 + CH)$ das Glied $COH + CH$, welches mit C_4 HO in C_4H, das seine Stelle behält, und in $COH + ($ übergeht, welches letztere durch weitere Oxydation A sensäure oder Kohlensäure liefern muss.

So muss sich auch die Säure

$$CO_2 + CO(CC_2H_3 + C(C_4C_2H_3)_2HO)$$

verhalten, wo in den beiden C_4H der H durch $C_2H_{:}$ setzt ist, und zu welcher das Cume,

$$CH_2 + CH(CC_2H_3 + C(C_4C_2H_3)_2) \text{ und}$$
$$CAdH + CH(CC_2H_3 + C(C_4C_2H_3)_2) \text{ das Cun}$$

gehören.

Das *Naphtalin*, homolog $CH_2 + CH_2$ etc., giebt, (solche Verbindungen mit Chlor, Brom wie

$$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2, \text{ das Fune;}$$

ferner eben solche Nitroverbindungen, woraus das *Aethylamin* und *Anilin* homologe *Naphtalidin* hervorgebı wurde. Aber bei der Oxydation desselben lässt sich ı die der Benzoësäure homologe Säure hervorbringen, *auch die Supercarbüre* an der Zersetzung durch Oxydε

Theil nehmen. Wird das Naphtalin oxydirt, so entsteht Phtalsäure und Oxalsäure. Die Phtalsäure aber ist

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CO + CO_2 + CO, HO,$$

d. h. *Carbolätheroxalsäure.* In dem *Naphtalin*

$$CH_2 + CH(CC_4H_3 + C(C_6H)_2)$$

wurden nicht die einzelnen H-Atome durch Substitution ersetzt, so dass

$$CO_2 + CO(CC_4H_3 + C(C_6H)_2, HO)$$

die Naphtalinsäure entstehen konnte, sondern es wurden einfach in jedem Carbide, C_4H_3, C_6H, 2 Atom C oxydirt und Oxalsäure gebidet, ebenso aus $CH_2 + CO$. Der Rückstand $CC_2H_3 + C(C_4H)_2$ wurde in $COC_2H_3 + C(C_4H)_2$ oxydirt, und dieser Aether verband sich sogleich mit der Oxalsäure, von der ein anderer Theil frei wurde.

Dass die *Phtalsäure die angeführte Constitution habe, ergiebt sich aus ihrem Verhalten gegen Kalikalk.*

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CO + CO_2 + CO, HO =$$
$$= \underset{\text{Benzin.}}{CHC_2H_3 + C(C_4H)_2} + 4.CO_2.$$

Durch Kochen mit Kali ist zwar die Phtalsäure noch nicht in Carbolsäure und Oxalsäure zerlegt worden, aber alle diese Carbolätherverbindungen verhalten sich so; z. B.: *benzoësaurer Carboläther, der erst bei höherer Temperatur mit Kali in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, in benzoësaures Kali und Carbolsäure zerfällt.* Gegen meine Annahme, die Phtalsäure sei Carbolätheroxalsäure, spricht die bisherige Classification unter die zweibasischen Säuren, denn

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO + CO_2 + CO, HO$$

kann wie jede Oxaläthersäure nur einbasisch sein. Nun hat aber Laurent und Marignac mit der durch HAd übersättigten Säure beim freiwilligen Verdunsten nur ein Ammoniaksalz mit 1 Atom HAd erhalten, wie es meiner Formel entspricht. Das Kali-, Natron-, Baryt- und Kalk- sowie Zinkoxydsalz wurden nicht untersucht, und das untersuchte Blei- und Silbersalz, welche 2 At. MO enthielten, sind wahrscheinlich basische Salze. Es wiederholen sich hier dieselben Umstände wie bei der Salicylsäure,

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CO_2, HO.$$

Das *Trichlornaphtalin* ist:

$$CClH + CCl(CC_4(H_2Cl) + C(C_6H)_2),$$

das *Zweifach-Hydrochlortrichlornaphtalin:*

$$CClH + CCl(CC_4(H_2Cl) + C(C_6H)_2) + 2.HCl,$$

letzteres giebt beim Kochen mit Salpetersäure,

1) $CCl + CO(CC_2(H_2Cl) + C(C_6H)_2) + CO_2 + CO,$

einen neutralen Aether, der mit weingeistigem Kali sich

2) $CO + CO(C_2(H_2Cl) + C(C_6H)_2) + CO_2 + CO, HO$

umsetzt: die *Chlornaphtalinsäure.*

Das *Sechsfach-Chlornaphtalin* dagegen ist

$$CClH + CH(CC_4Cl_3 + C(C_6Cl)_2).$$

Es giebt durch Oxydation

3) $CCl + CO(CC_2Cl_3 + C(C_6Cl)_2) + CO_2 + CO,$

das *Ueberchloroxynaphtalinchlorür*, das durch Kali die Sä

4) $CO + CO(CC_2Cl_3 + C(C_6Cl)_2) + CO_2 + CO, HO$

giebt: die *Ueberchlornaphtalinsäure.*

Wir werden weiter unten Aldehydsäuren von der Fc

5) $CO + COH + CO_2 + CO, HO,$

wovon dieses ein Substitutionsproduct ist, kennen lerr Es ist jedoch wahrscheinlich, dass ihnen nicht diese For zukommt, sondern die mit 1, 2, 3, 4 und 5 numerir Producte 1 Atom H mehr enthalten, das zu dem Gli CO und CCl gehört, so dass z. B. die Chlornaphtalinsä wäre: $COH + CO(CC_2H_2Cl + C(C_6H)_2) + CO_2 + CO$, I wodurch sie dann mit dem *Alizarin*

$$COH + CO(CC_2H_3 + C(C_6H)_2) + CO_2 + CO, HO$$

übereinkommt, mit dem sie nicht nur in manchen Reac nen übereinstimmt, sondern auf dieselbe Weise *Chlorph säure* giebt, wie das Alizarin *Phtalsäure*; doch giebt die letztere keinen vollkommenen Grund zu dieser Annah: da zur Bildung der Phtalsäure auch dem Gliede C_6H entzogen werden muss.

5) *Wenn in den Hydrocarbüren* $CH_2 + CH_2$ *alle* 4 *At H durch Supercarbüre oder Carbide ersetzt sind, so können weder Alkohole, Aldehyde noch Säuren durch blosse Substitu des H durch O bilden.* Es gehören wohl hierher manche differente Kohlenwasserstoffe, welche gleichwohl Substi tionsproducte mit Chlor bilden können. Auch ist es m lich, dass C durch Oxydation daraus entfernt werden kɛ

wie bei Naphtalin. *Die weitere Untersuchung ihres Verhaltens behalte ich mir vor.*

b) Von den Hydrosupercarbüren und ihren Substitutionsproducten im Speciellen.

1) Ihre einfachste Form ist:

$$CH_2 + CH = C_2H_3,$$

davon sind die Substitutionsproducte des H durch O:

a) $COH + CH, HO$ *Alkohol.*

b) $COH + CO$ *Aldehyd.*

c) $CO_2 + CO, HO$ *Säure,*

Der Alkohol a) $COH + CH, HO$ oder $CH_2 + CO, HO$ ist der sogenannte *Glykolalkohol,* $C_4H_6O_4$.

Das Aldehyd b ist das sogenannte *Glyoxal*; es verhält sich gegen *schweflige Säure wie die Aldehyde.* Es ist aus Verbindungen hergestellt worden, die entweder wie der Alkohol $COH + CHC_2H_3, HO$ das Supercarbür $(CH_2 + CH) = C_2H_3$ enthalten, oder $(COH + COH)$, das Aldehyd der Ameisensäure, welches durch Oxydation von 1 At. H ohne Substitution ebenfalls in $(COH + CO)$ übergeht,

$$COH + COH + O = (COH + CO) + HO.$$

Die Säure $CO_2 + CO, HO$ ist die *Oxalsäure*, also sind die vorhergehenden ihr Aldehyd und Alkohol.

Das Aldehyd $COH + CO$ giebt durch Oxydation Ameisensäure nach folgender Gleichung:

$$(COH + CO) + O + HO = CO_2 + COH, HO,$$

ebenso der Alkohol $COH + CH, HO$ oder $CH_2 + CO, HO$.

Wenn in der Bromessigsäure

$$CO_2 + CO(C_2H_2Br), HO = CO_2 + CO(CBrH + CH)HO$$

das Brom durch O ersetzt wird, so dass entsteht:

$$CO_2 + CO(COH + CH, HO),$$

so zersetzt dieses Product sogleich HO nach folgender Gleichung:

$$(CO_2 + CO) + COH + CH + 2.HO =$$
$$= CO_2 + COH + COH + COH, HO =$$
$$= COH + COH + CO_2 + COH, HO =$$ *Glykolsäure,*

die ameisensaure Formylaldehydsäure.

Das Aldehyd $COH + CO$, Glyoxal, zersetzt das Wasser

in Berührung mit Kali auf dieselbe Weise nach folg
Gleichung:

$$2(COH + CO) + KO, HO =$$
$$= (COH + COH) + CO_2 + COH, KO.$$

Glykolsaures Kali.

Man sieht hieraus die Umstände, unter welchen *Alkohole* und *Aldehyde dieser Hydrosupercarbüre* in *Carbür ihre Aldehydsäuren* übergehen.

Durch völlige Substitution des H in dem Superc $CH_2 + CH$, in $COH + CH, HO$ und $COH + CO$, g sämmtliche in Oxalsäure $CO_2 + CO, HO$ über. Aber die Glykolsäure liefert durch Oxydation Oxalsäure; erfolgt die Oxydation des H im Aldehyd und in der S *theilweise* ohne *Substitution* durch O nach folgender Gleich

$$(COH + COH) + CO_2 + COH, HO + 4O =$$
$$= CO_2 + CO + CO_2 + CO + 3.HO.$$

Oxalsäure und Wasser.

Wie die Glykolsäure die Formylaldehydformyl ist, so dagegen ist die Glyoxalsäure die oxalsaure aldehydsäure $= COH + CO + CO_2 + CO, HO$. Sie durch Oxydation des Aldehyds 2 At. Oxalsäure geben

$$(COH + CO) + CO_2 + CO, HO + 2O =$$
$$= CO_2 + CO, HO + CO_2 + CO, HO.$$

Sie muss aber, wie auch gefunden worden ist, mit w gen überschüssigen Basen und HO in Oxalsäure und kolsäure zerfallen, weil das Aldehyd $COH + CO$, we darin mit der Oxalsäure verbunden ist, wie wir soeben sehen, mit Basen und HO *selbst in Glykolsäure* ze Diess veranschaulicht folgende Gleichung:

$$2(COH + CO + CO_2 + CO, HO) + 3.KO + HO =$$
$$= (COH + COH + CO_2 + COH, KO) + 2(CO_2 + CO, K$$

Glykolsaures Kali. Oxalsaures Kal

Das *Leimsüss ist die reducirte Aldehydaminsäure*

$$= CH + CAd + CO_2 + COH, HO.$$

Dafür spricht seine Entstehung aus der Bromessigsäure.

$$CO_2 + CO(CBrH + CH)HO + HAd =$$

Bromessigsäure.

$$= (CAd + CH) + CO_2 + COH, HO + HBr,$$

so die Reduction des Brommethyls

$$CBrH + CH \text{ durch } HAd \text{ und}$$
$$CO_2 + CO \text{ erfolgt.}$$

Dass diess die Zusammensetzung des Leimsüsses ist, ersieht man daraus, dass es als Amid sich mit noch mehr Säure verbindet, wie es z. B. auch saures schwefelsaures Ammoniak thut, und sich noch mit Oxalsäure verbindet. Aber es verbindet sich auch mit Basen unter Elimination von HO, weil $CH + CAd$, wie jedes Amid, mit einer wasserhaltigen Säure verbunden ist, deren HO sich durch MO ersetzen lässt. Aber mit HAd kann es sich nicht verbinden. Die Base ist $CH + CAd$, entsprechend der Base $CC_2H_3 + CAd$ von gewöhnlichem reducirten Aldehyd, wie sie im Thialdin, Carbothialdin u. s. w. enthalten ist.

Das *Glykolsäureamid* dagegen ist:

$$CAdH + COH + CO_2 + COH.$$

Es wird aus glykolsaurem Ammoniak erhalten, und wird nur mit Säuren, aber nicht mit Basen verbindbar sein, denn es ist kein HO durch MO vertretbar vorhanden.

Man hat bisher angenommen, *die Hippursäure sei entweder das Amid der Benzoglykolsäure oder Leimsüss, verbunden mit Benzoësäure unter Abscheidung von HO sowohl vom Leimsüss als von der Benzoësäure.* Allein diese Ansicht ist jedenfalls unrichtig; *denn das Amid einer einbasischen Säure kann keine Säure sein, und wenn Leimsüss und Benzoësäure sich verbinden, so kann kein HO abgeschieden werden, denn Säuren behalten ihren HO-Gehalt bei, wenn sie sich mit Amiden verbinden; und wäre er aber doch abgeschieden worden, so dürfte die Hippursäure mit MO sich nicht unter Abscheidung von HO verbinden können.*

Folgendes ist der Zusammenhang zwischen Glykolsäure, Leimsüss, Benzoglykolsäure und Hippursäure:

$(COH + COH) + CO_2 + COH, HO$, Glykolsäure.
$CAd + CH + CO_2 + COH, HO$, Leimsüss.
$2(COH + CO) + CO_2 + CO, C_{12}H_5, HO$, Benzoglykolsäure.
$(CAd + CO + CO + CH)CO_2 + CO, C_{12}H_5, HO$, Hippursäure.

Da die Benzoglykolsäure das Aldehyd *COH + CO* enthält und Benzoësäure, *so muss sie mit Wasser* in Gly-

kolsäure und Benzoësäure zerfallen können, ähnlich wie e mit der Glyoxalsäure geschieht, die dasselbe Aldehy enthält.

Die Hippursäure entspricht der Zuckersäure

$$2(COH + COH)CO_2 + CO, HO,$$

nur dass darin statt der Oxalsäure die *Benzoësäure enthalte ist. Das Aldehyd darin ist aber reducirt und zum Theil Amid.*

Wenn die Hippursäure nach Dessaignes aus Leim süss, Zinkoxyd und Chlorbenzoyl entsteht, so hat man:

$$\underbrace{(CAd + CH + CO_2 + COH}_{\text{Leimsüss}} + \underbrace{ZnO)}_{\text{Zinkoxyd}} + \underbrace{COCl + COC_{12}H_5}_{\text{Chlorbenzoyl}} =$$

$$= \underbrace{(CAd + CO + CO + CH) + CO_2 + COC_{12}H_5, HO}_{\text{Hippursäure}} + ZnO$$

wo gerade die HO-Bildung die Reduction veranlasst.

Das Glied $(CAd + CO) + (CO + CH)$ entspricht einem Aldehydalkohol der Kohlenoxydreihe

$$= CO + CH + CO + CO, HO.$$

Er kann für sich nicht bestehen, ohne mit dem HO i $COH + CO + COH + CO$ zu zerfallen.

Man wird also in der Hippursäure das Amid Ad nicht durch O ersetzen und abscheiden können, ohne dass Glykolbenzoësäure entsteht.

2) Auch in den Supercarbüren $CH_2 + CH$ können d einzelnen Atome H durch Supercarbüre und Carbide ersetzt sein. Solche neue Supercarbüre wurden in verschiedenen Säuren angenommen, z. B. in der Metacetsäure hat man

$$CO_2 + COC_4H_5, HO.$$

C_4H_5 ist aber $(CH_2 + CC_2H_3)$. In der Benzoësäure i

$$C_{12}H_5 = CC_2H_3 + C(C_4H)_2.$$

Wenn in dem Supercarbür $CH_2 + CH$ blos 1 Atom *durch ein Supercarbür oder Carbid ersetzt ist, so können d beiden übrigen nicht durch ein Supercarbür oder Carbid ersetzten H-Atome durch O ersetzt werden, so dass z. B. aus* $CHC_2H_3 + C = C_4H_5$ *entsteht:*

$COC_2H_3 + CH$ oder $CHC_2H_3 + CO$ *ein Aether*

und $+ HO$ $COC_2H_3 + CH, HO$ *ein Alkohol*

und $COC_2H_3 + CO$ *ein Aldehyd* entsprechend dem Glyoxal.

Wenn auf die Aldehyde der Carbüre, d. h. auf die der Ameisensäure homologen Säuren entsprechenden Aldehyde wasserbildende und entziehende Körper einwirken, die es entweder als solches anziehen, oder sich auch nur dessen Bestandtheile bemächtigen können, so wird das Aldehyd reducirt und in den substituirten Kohlenoxydalkohol verwandelt, mit dem das HO doch verbunden bleibt. So ist es beim Bittermandelöl der Fall, wenn es mit weingeistigem Kali, wässrigem Cyankalium oder Blausäure in Berührung ist. Man hat so aus

$$COH + COC_{12}H_5 = \text{Bittermandelöl},$$
$$CO + CC_{12}H_5, HO = \text{Benzoin},$$

doch erfolgt diese Reduction nicht bei allen Aldehyden. Wird dieser Alkohol mit Chlor zusammengebracht, so entsteht unter Wasserzersetzung nach folgender Gleichung:

$$(CO + CC_{12}H_5, HO) + Cl =$$
$$= (CO + COC_{12}H_5) + HCl$$

das *Benzil* $COC_{12}H_5 + CO$, das *Aldehyd, entsprechend* $COH + CO$, *dem Glyoxal.*

Dieses, das Benzil, zersetzt sich mit weingeistigem Kali nach der Gleichung:

$$2(CO + COC_{12}H_5) + KO, HO =$$
$$= (COH + COC_{12}H_5) + CO_2 + COC_{12}H_5, KO$$ in benzilsaures Kali.

Es entsteht hier also die Benzoëaldehyd-Benzoësäure gerade so wie aus dem Glyoxal $COH + CO$ *die Glykolsäure, die Ameisenaldehyd-Ameisensäure. Es ist also offenbar, dass das Benzil, wie die Formel angiebt, die dem Glyoxal homologe Verbindung ist.*

Wenn dieselbe Säure sich mit weingeistigem Kali auch *aus Benzoin bilden* soll, so muss noch ein Nebenproduct entstehen, das dabei freiwerdenden H aufnimmt, also vielleicht

$$COH + CHC_{12}H_5, HO, \text{ der Benzalkohol},$$

denn

$$\underbrace{3(CO + CC_{12}H_5, HO)}_{\text{Benzoin}} + KO, HO =$$
$$= COH + COC_{12}H_5 + CO_2 + \underbrace{COC_{12}H_5, KO}_{\text{benzilsaures Kali}} +$$
$$+ COH + \underbrace{CHC_{12}H_5, HO}_{\text{Benzalkohol}}.$$

Auf ähnliche Weise werden sich daher auch andere Alkohole der Carbide, die dem Kohlenoxydtypus entspre-

chen, verhalten, und alle Aldehyde, die dem Oxalsäuretypus entsprechen, wie das Glyoxal, indem sie eine Aldehydsäure geben.

Sowie die Ameisensäure als eine *geschichtete* Kohlensäure, $CO_2 + COH, HO$, eigentlich als $3 . CO_2 + CH_2, 2 . HO$ betrachtet werden muss, und die Oxalsäure als eine mit CO und HO verbundene Kohlensäure $CO_2 + CO, HO$, so lässt es sich auch denken, gebe es *geschichtete* Oxalsäuren, welche sich von $(CH_2 + \underline{C}H) + (CH_2 + CH)$ ableiten, worin der H durch verschiedene Supercarbüre vertreten sein kann. *So sind ihre Derivate dann die geschichteten Derivate zweier Supercarbüre, wie die Ameisensäure und ihre Homologen nebst ihren Derivaten, z. B. gewöhnlicher Alkohol,*

$$COH + CHC_2H_3, HO = 2 . CH_2 + C(C_2H_3)_2 + 2 . CO_2, 2 . HO,$$

geschichtete Kohlensäuren sind.

In der That finden sich nun solche Verbindungen wovon ich einige mit ihren Derivaten anführen will, nämlich:

$$\text{A.} \quad (COC_4H_5 + CO) + C(C_4H)_2 + CO, HO.$$

Anisige Säure. Aldehydalkohol.

Das doppelte Aldehyd kann es nicht geben, weil in $C(C_4H)_2$ kein Platz für die Substitution durch O ist.

$$(C\underline{H}C_4H_5 + CO) + C(C_4H)_2 + CO, 2 . HO.$$

Anisalkohol.

Durch Oxydation dieses Alkohols, d. h. durch Substitution des unterstrichenen H-Atoms in dem ersten Gliede desselben durch O, entsteht die anisige Säure, das Alkoholaldehyd. *Sie hat daher die Eigenschaften eines Alkohols, dessen HO durch MO vertretbar ist, und die eines Aldehyds in Bezug auf schwefligsaure Salze. Durch weitere Oxydation entsteht die Anissäure.* Da diese Carbüre keine den Ameisensäuren homologe Säuren bilden können, so wird CO in CO_2 oxydirt, so dass aus

$$(COC_4H_5 + CO) + (C(C_4H)_2 + CO, HO) + 2O$$

entsteht $(COC_4H_5 + C(C_4H)_2 + CO_2) + CO_2, HO$,

d. h. die *Aethersäure des neuen Alkohols*

$$COC_4H_5 + C(C_4H)_2, HO.$$

Diese Aetherkohlensäure muss 1 Atom Basis neutralisiren. Eine Reduction dieser Säure zu den vorigen ist nun unmöglich.

Mit Kalikalk zersetzt sich die Anissäure in

$(COH + CH_2) + COC_2H_3 + C(C_4H)_2$ Anisol,

indem $(C_4H_5) = CH_2 + CC_2H_3$ sich mit HO in $COH + CH_2$ und C_2H_3 zersetzen, wovon das letztere den Platz von C_4H_5 einnimmt. Beide Aether bleiben nun mit einander verbunden.

Das *Thianisol* aus der *anisigen Säure* ist:

$$CSC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO, HS.$$

Durch Wasserzersetzung zugleich entsteht mit *Brom* und *Chlor*, *Brom-* und *Chloranisol.* Z. B. für Brom:

$$(COC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO)HO + 2Br =$$
$$= COC_4H_5 + C(C_4H)_2 + CO_2 + COBr + HBr.$$

Der Vorgang ist derselbe wie bei der Oxydation der anisigen Säure, und mit 2.KO zerfällt das Bromanisol auch in *anissaures Kali und Bromkalium*, d. h. in

$$(COC_4H_5 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, KO) + KBr.$$

Diese Bromoxykohlensäure ist als eine geschichtete Kohlensäure bemerkenswerth.

Aus dem Bromanisol wie aus anissaurem Vinäther entsteht mit Ammoniak das sogenannte Anisamid. Dieses ist also nicht $CAdC_4H_5 + C(C_4H)_2 + 2.CO_2$, sondern $COC_4H_5 + C(C_4H)_2 + CO_2 + COAd$, sowie das Urethan ebenso wahrscheinlich $COH + CHC_2H_3, CO_2 + COAd$ sein

Die *Anisaminsäure* dagegen ist:

$$CO(NH(CC_4H_5) + C(C_4H)_2)CO_2 + HO =$$
$$= CON(C_{14}H, H) + CO_2, HO,$$

entsprechend der *Anthranilsäure*, von der nachher die Rede sein wird.

Mit Ammoniak zersetzt sich die anisige Säure wie mit andern Aldehyden, nur dass den Zersetzungsproducten der Alkohol mitfolgt. Z. B. zu Anishydramid =

$$2(CC_4H_5 + CN + C(C_4H)_2 + CO, HO) +$$
$$+ (CC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO) =$$
$$= C_{48}\ H_{23}\ O_6 \text{ u. s. w.}$$

B. $COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy$, Indig. Aldehyd.

$CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, HO$, Indigweiss. Alkoholäther.

$CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, MO$, Indigweissmetalle.

$COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, SO_3, HO$; Phönicinschwefelsäure. Aldehydsäure.

$COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy(SO_3 + SO_2)HO$, Indigblauschwefelsäure. Aldehydsäure.

Oxydationsproducte des Indigs.

$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO$, Isatin. Wasserfreie Aetherkohlensäure entsprechend dem sogenannten Bromanisol ($COC_4H_5 + C(C_4H)_2 + CO_2 + COBr$). Sie giebt daher Verbindungen mit MO, doch ohne Abscheidung von HO. Man sieht diess bei dem Isatin-Silberammonium. In dem Ammoniaksalze

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO, HO, HAd$$

ist in der Silberverbindung HO durch AgO vertreten. Die Analysen von Laurent gaben daher für die Formel $C_{16}NH_3NH_4, AgO_4$ zu wenig Ag und H, und im sogenannten Isatinsilber zu wenig Ag.

Producte der Reduction des Isatins.

1) *Mit HS*:

$CSC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyS$, *Bisulphisäthyd.* Wasserfreie Schwefeläthersäure.

$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH$, Isäthyd. Die Formel entspricht Erdmann's Angabe. Wasserfreie Aethersäure.

2) Mit disponirtem H entsteht dieselbe Verbindung.

3) mit HAd:

$CNC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy$, Aether u. + HO Alkohol

$CNC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, 2.HO$, Alkohol.

$CO_2 + CCy(CC_2H_3 + C(C_4H)_2)$, Flavindin, Anhydrid der Säure, entsprechend

$CO_2 + CO(C_{12}H_5)$, der Benzoësäure.

$CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH$, Imesatin. Aethersäure entsprechend dem Isäthyd und Isatin.

Doppelverbindungen, welche auf dieselbe Weise entstehen, wie Imasatin:

$(COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO) +$

$+ (CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH)$, Imasatin = Imesatin + Isatin

$(COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO) +$
$+ 2(CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH)$, Isatimid = 1 At. Isatin + 2 At. Imesatin.

$2(COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO) +$
$+ (CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH)$, Isatilim = 2 Atome Isatin + 1 Atom Imesatin.

$(COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO) +$
$+ 5(CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH)$, Amisatin = 1 At. Isatin + 5 At. Imesatin + 4 aq.

Als Aethersäure ist das Isatin einbasisch. Wegen des Gliedes CCyO scheint es auch die Rolle eines Aldehydes spielen zu können, indem es schwefligsaure Isatinsalze giebt, welche dann wohl

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO + 2.SO_2, KO, HO$$

sein werden.

Das *Isamamid* würde sein:

$$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + COCy, \text{ und}$$

die *Isamsäure*

$$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO +$$
$$+ COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO, HO.$$

Beim Schmelzen mit Kali entsteht aus *Indig* und *Isatin* erst *Anthranilsäure* dann *Anilin* oder *beide zugleich.* Ich werde nur die Gleichungen für die Zersetzung des Indigs anführen. Man hat aus

$$(COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy) + 5.KO + 5.HO =$$
$$= COC_2H_3 + CO_2 + C(C_4H)_2 + COH + CO_2 + COH, HAd.$$

Aber diese *primitiven* Producte enstehen nicht. $COC_2H_3 + C(C_4H)_2$ der Carboläther bildet im Augenblick des Freiwerdens mit dem ebenfalls gebildeten HAd Anilin, und dieses mit der Kohlensäure im Augenblicke ihrer Entstehung kohlensaures *Carbanilid*, $CONHC_{12}H_5 + CO_2, HO$, d. h. die Anthranilsäure; $C_{12}H_5$, ist nämlich $CC_2H_3 + C(C_4H)_2$ und $H, NHC_{12}H_5 = CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$ = Anilin.

Die *Anthranilsäure* zerfällt durchs Schmelzen mit Kali oder durch Behandeln mit NO_3 in *Salicylsäure.*

$$(CO(NHC_{12}H_5) + CO_2, HO + NO_3 =$$
$$= (CO_2 + COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2, HO) =$$
$$= COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CO_2, HO \text{ u. N u. NO.}$$

Die *Salicylsäure* ist also die *Carbolätherkohlensäure.* Sie ist wie alle Aethersäuren des Carboläthers mit KO schwierig, leichter bei hoher Temperatur und Druck in die Säure und

den Alkohol zersetzbar. Wie Indig verhält sich Isatin und Isatinsäure.

Durch Salpetersäure wird der Indig von Anfang an in Kohlensäure und Kohlenoxyd und Salicylsäure zersetzt.

$(COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy) + 2.NO_5 + 5.HO =$
$= (COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CO_2, HO) +$
$+ CO_2 + CO, HO, HAd, NO_3 + NO_4.$

Weil aber immer ein Ueberschuss von NO_5 vorhanden ist, so entsteht aus dem *Cyan Kohlensäure und Kohlenoxyd, oder erst aus der Oxalsäure, und die Salicylsäure geht in Nitrosalicylsäure über.*

C. *Die Reihe der Salicinverbindungen ist ganz dieselbe des Indigs.* Im Indig ist 1 At. O des Saliretins durch Cy, 1 At. H durch O ersetzt, daher derselbe ein *Aetheraldehyd* ist, während das Saliretin ein Aether. Man hat:

1) $CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CO$, *Saliretin. Aether.*
2) $COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CO, HO$, *salicylige Säure. Alkoholaldehyd*, entsprechend dem Indigweiss.
3) $CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CO, 2.HO$, *Saligenin. Doppelalkohol.*

Durch Oxydation der Verbindung 3 unter Substitution entsteht 1 und 2; durch Oxydation von 1, 2 und 3 entsteht dieselbe Salicylsäure wie beim Indig, nämlich:

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, HO,$$

und zwar nach derselben Ordnung wie dort und wie die Anissäure aus der anisigen.

Man rechnet die Salicylsäure neuerdings zu den *zweibasischen Säuren, namentlich darum, weil sie sich mit einem Aether und dann noch mit MO verbindet, jedes Mal unter Elimination von H, wie in der Methyl- und Aethylsalicylsäure.* Ich habe aber schon bei Anilin bemerkt, dass im Trivineanilin nicht der H des Amides, sondern im Carbür selbst er durch Vine ($CH_2 + CC_2H_3$) ersetzt sein muss. Diess muss nun auch bei den *Aethersalicylsäuren der Fall sein*, so dass sie etwa ist:

$$COC_2H_3 + C(C_4C_4H_5, C_4H) + CO_2 + CO_2, HO,$$

in dem anderen Glied C_4H kann wahrscheinlich das Atom H ebenfalls so durch C_4H_5 ersetzt werden, worauf die Säure $COC_2H_3 + C(C_4C_4H_5)_2, CO_2 + CO_2, HO$ immer noch 1 Atom

Basis neutralisiren muss, und in dieser Verschiedenheit der Anordnung der Kohlenwasserstoffe liegt auch der Unterschied zwischen der *Methylsalicylsäure und der mit ihr gleich zusammengesetzten Anissäure.*

D. *Endlich gehören zu dieser Art von Verbindungen alle die sogenannten Glykolalkohole. Der einfachste derselben, dessen Verhalten wir schon kennen gelernt haben, ist*

$$CH_2 + CO, HO, \text{ dem auch}$$
$$COC_{12}H_5 + CO, HO \text{ u. s. w.}$$

entsprechen muss, da sein Aldehyd $COC_{12}H_5 + CO$ vorhanden ist. Geschichtete sind z. B.:

1) $CH_2 + CO + CHC_2H_3 + CO, 2.HO$, Propylglykol.
2) $CH_2 + CO + CHC_4H_5 + CO, 2.HO$, Butyralglykol.
3) $CH_2 + CO + CHC_4H_5 + CO, 2.HO$, Amylglykol.

Während die einfachen Glykolalkohole, z. B. $CH_2 + + CO, HO$ einbasisch sind, sind die geschichteten zweibasisch. Das darin enthaltene HO muss also durch 1 oder 2 Atome MO oder 1 und beziehungsweise 2 Atome einer Säure vertreten werden können. Aber offenbar können sich auch wie von anderen Alkoholen Aethersäuren bilden, indem ein Alkohol mit 1 oder 2 Atomen Säure und mit noch 1 oder mehreren Atomen wasserhaltiger Säure verbunden ist.

Bei den geschichteten Alkoholen von der für sie gegebenen Formel ist der Umstand anzumerken, *dass wenn sie blos mit* 1 *Atom einer Säure verbunden sind, sie noch Basis und Säure bleiben; denn in ihnen ist blos* 1 *Atom HO durch die Säure vertreten, das andere Atom kann also noch durch eine Basis oder eine Säure ersetzt werden.*

Was ihre Zersetzungen betrifft, so scheint HO allein nicht auf sie einzuwirken, aber Cl + HO und wohl auch Br + HO zersetzt sie nach folgender Gleichung: z. B. für

$$(CH_2 + CO) + (CHC_2H_3 + CO) + 2.HO + 2Cl + 2.HO =$$
$$= (COH + CO) + (COC_2H_3 + CO) + 2.HCl,$$

es entsteht das Doppelaldehyd.

Durch Oxydation, welche auch hier stattgefunden hat, entstehen also zuvörderst die Doppelaldehyde. Diese zersetzen sich mit wässrigen Basen in die Aldehydsäuren, z. B. bei:

$$(COH + CO) + (COC_2H_3 + CO) + KO, 2.HO =$$
$$= COH + CO_2 + COC_2H_3 + COH, HO =$$
$$= COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH, HO = \textit{Milchsäure}.$$

Diese Zersetzung des Propylglykols ist ausgeführt worden, *während der Verfasser diese Abhandlung niederschrieb.* Auf dieselbe Weise muss aus jedem *solchen Glykolalkohol die entsprechende Aldehydsäure hergestellt werden können.*

Bei den nicht geschichteten einfachen aus den Glykolalkoholen entstandenen Glykolaldehyden ist die Zersetzung wie wir schon gesehen haben, dieselbe, nur entsteht die Aldehydsäure desselben in die Kohlensäurereihe übergegangenen Aldehyds. Z. B. von

$2(COH + CO)$ Glyoxal

entsteht $COH + COH, CO_2 + COH, HO$,

von $2(COC_{12}H_5 + CO)$ dem Benzil

entsteht $COC_{12}H_5 + COH + CO_2 + COC_{12}H_5, HO$,

woraus unbestreitbar folgt, dass diese Verbindungen homolog sind.

Durch weitere Oxydation der nun angeführten Glykolalkohole, d. h. der geschichteten oder ihrer Aldehyde, z. B. von $(COH + CO + COC_2H_3 + CO)$,

Aldehyd des Propylglykols,

entsteht jedenfalls entweder

a) $(COC_2H_3 + CO) + CO_2 + CO, HO$, oder

b) $(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO$

eine Glykolaldehydsäure, welche wie die Aldehydsäuren der der Ameisensäure homologen Säuren 6O halten aber 1 Atom H weniger. Es sind hier a) die oxalsauren Glykolaldehydsäuren, entsprechend der Glyoxalsäure

$$COH + CO + CO_2 + COH, HO.$$

Sie müssen die mit der Glyoxalsäure gemeinschaftlichen Eigenschaften besitzen, mit überschüssiger Basis in Oxalsäure und die der Glykolsäure entsprechenden Aldehydsäuren zu zerfallen, sowie es mit der Glyoxalsäure der Fall ist. Durch Behandlung mit wässrigem Kali muss also die Säure a) vom *Pyrolglykol folgendermaassen zersetzt werden*:

$$2(COC_2H_3 + CO + CO_2 + CO, HO) + 3.KO, HO =$$
$$= \underbrace{COC_2H_3 + COH + CO_2 + COC_2H_3, KO}_{\text{essigaldehydsaures Kali.}} + \underbrace{2(CO_2 + CO, KO)}_{\text{oxalsaures Kali.}}$$

Da das Essigsäurealdehyd sich so leicht oxydirt, so wird diese Säure a nicht, sondern von vornherein Essigsäure und Ameisensäure entstehen, indem das Aldehyd den O und die Oxalsäure den H von zersetztem HO aufnimmt. Aus solchen Säuren a werden im Allgemeinen aus 2 Atomen 2 At. Oxalsäure und eine neue Säure durch Einwirkung von Basen entstehen.

Die Säuren b müssen bei der Zersetzung mit überschüssiger Basis Glykolsäure und eine andere Säure geben, denn $2(COH + CO + CO_2 + COC_2H_3, HO) + 3.KO, HO) =$
$=(COH + COH + CO_2 + COH, KO) + 2.CO_2 + COC_2H_3, KO.$

Dass auch diese letztere gefolgerte Proposition kein leerer Traum sein werde, zeigt sich schon daraus, dass die Benzoglykolsäure, $2(COH + CO) + CO_2 + COC_{12}H_5, HO$, *sich so verhält*; in ihr sind aber 2 At. $COH + CO$ mit der Benzoësäure verbunden; sie muss also von einem dreifach geschichteten Glykolalkohol,

$$2(CH_2 + CO + HO)$$
$$CC_{12}H_5 + CO, HO,$$

Durch eine noch weiter fortgesetzte Oxydation der der Glyoxalsäure entsprechenden Säuren a entsteht entweder *ein kohlensaures Glykolaldehyd als zweibasische Säure*, z. B. von

$$COC_2H_3 + CO + CO_2 + CO, HO + O + HO =$$
$$= COC_2H_3 + CO, 2.CO_2, 2.HO,$$

welche sich mit überschüssiger Basis und Wasser nach der Gleichung:

$$2(COC_2H_3 + CO) + 2.CO_2, 2.HO) + 5.KO$$
$$= (COC_2H_3 + COH + CO_2 + COC_2H_3, KO) + 4.KO, CO_2$$

zersetzen wird; *oder es entsteht Kohlensäure und eine der Ameisensäure homologe Säure* nach folgender Gleichung:

$$(COC_2H_3 + CO) + CO_2 + CO, HO + 2O + HO =$$
$$= CO_2 + COC_2H_3.HO + 2.CO_2.$$

Und bei der Oxydation der Säure b z. B. bei

$$COH + CO + CO_2 + COC_2H_3, HO$$

entsteht entweder Oxalsäure neben der vorhandenen Säure, oder Ameisensäure oder Kohlensäure nach folgenden Gleichungen:

1) $(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO + 2O =$
$= (CO_2 + CO, HO) + CO_2 + COC_2H_3, HO.$
2) $COH + CO + CO_2 + COC_2H_3, HO + 2O =$
$= (CO_2 + COH, HO) + CO_2 + COC_2H_3, HO.$
3) $(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO + 3O =$
$= CO_2 + CO_2 + CO_2 + COC_2H_3, HO.$

Die *Benzoglykolsäure giebt jedenfalls beim Kochen* mit]
Benzoësäure und Oxalsäure.

Nur der Glykolalkohol und sein Aldehyd $CH_2 + CO,$ und $COH + CO$ *kann durch Oxydation ganz in Oxals(*
übergehen, dagegen muss $COC_{12}H_5 + CO$, *das Benzil, Ben*
säure liefern, und so müssen sich alle homologen einfac
Glykolalkohole und Aldehyde verhalten.

Die mit Säuren verbundenen Aether dieser Glyk
z. B. a) $CH_2 + CO, CO_2 + COC_2H_3$, und ihre Aethersäu
z. B. b) $.CH_2 + CO, CO_2 + COC_2H_3 + CO_2 + COC_2H_3, H$
haben in Beziehung auf ihr Verhalten gegen Basen alles mit
analogen Verbindungen der Alkohole der Ameisensäurereihe
mein, aber durch oxydirende Mittel muss aus

a) nach und nach entstehen

$$(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO,$$

dann alle die vorhin angeführten Producte, und aus

b) $(COH + CO) + 2(CO_2 + COC_2H_3, HO)$

eine zweibasische Säure u. s. w.; *das übrige leicht einzuseh*
übergehe ich.

Sind die geschichteten Glykole nicht von der Art, *das*
ein Glied $CH_2 + CO$ *enthalten, sondern in beiden ist ein H d*
ein Supercarbür vertreten, z. B. in dem unbekannten Gly
alkohol, $CHC_2H_3 + CO + CHC_{12}H_5 + CO, 2.HO$, so entst(
durch Oxydation zuvörderst a) das neue Aldehyd

$$COC_2H_3 + CO + COC_{12}H_5 + CO,$$

welches mit wässrigem Kali wieder analog die Säure,

$$COC_2H_3 + COH + CO_2 + COC_{12}H_5, HO \text{ oder}$$
$$COH + COC_{12}H_5 + CO_2 + COC_2H_3, HO$$

liefern wird. Oder es entstehen durch weitere Oxyda
die beiden Säuren bei Gegenwart von HO

$$CO_2 + COC_2H_3, HO \text{ und } CO_2 + COC_{12}H_5, HO.$$

Man kann leicht voraussehen was entstehen wird, v
diese Alkohole oder vielmehr ihre Aether mit Säuren

unden sind, und dann an ihnen die Oxydation vollzogen ird.

Wie die Glykolalkohole von der Form, z. B.

$$CHC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO, 2.HO$$

ich verhalten müssen, haben wir bei Anisalkohol und Saligenin esehen; bei dem Anisalkohol,

$$(CHC_4H_5 + CO) + (C(C_4H)_2 + CO) + 2.HO,$$

ind nur folgende Oxydationen möglich:

$$1)\ (COC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO) + 3.HO.$$

Alkoholaldehyd.

Durch Behandeln mit wässrigem Kali sollte dieses Alkoholaldehyd zerfallen nach der Gleichung:

$$2(COC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO) + HO + KO, HO =$$
$$= COC_4H_5 + COH + CO_2 + COC_4H_5, KO +$$
$$+ 2(C(C_4H)_2 + CO, HO),$$

wovon jedoch nichts bekannt ist, vielmehr erfolgt die Zersetzung auf andere Weise,

$$2)\ COC_4H_5 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, HO,$$

wie schon oben angeführt worden.

Mit HCl, HBr werden sich diese, sowohl die einfachen als die geschichteten Glykolalkohole gerade so verbinden, d. h. unter denselben Erscheinungen, wie mit den Alkoholen der substituirten Kohlensäuren. So wird man ohne Zweifel haben:

1) aus $CH_2 + CO, HO + HCl =$

$= (CH_2 + CCl) + 2.HO$, den *Chloräther*,

2) aus $CH_2 + CO + CHC_2H_3 + CO, 2.HO + 2.HCl =$

$= (CH_2 + CCl + CHC_2H_3 + CCl) + 4.HO$,

d. h. den *Chloräther*, und so werden auch in den Aethersäuren der Glykolalkohole solche Substitutionen erfolgen können.

Offenbar können Cl und Br dieselbe Wirkung hervorbringen wie O. Als Beispiel möge $CH_2 + CO$ dienen. Man hat so

$$CH_2 + CO, HO + 2Cl = CClH + CO + HCl.$$

Aus dem *Chloräther* $CH_2 + CCl$ würde man endlich C_2Cl_3 erhalten.

Dass sie diess aber in der That thun, fanden wir bei der anisigen Säure. Durch Oxydation entsteht aus ihr die

Anissäure $COC_4H_5 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, HO$, durch Bromirung $COC_4H_5 + C(C_4H)_2, CO_2 + COBr$.

Wie die geschichteten Alkohole = Aldehyde von der Formel der *anisigen Säure* und des *Saligenins* nicht gern Aldehydsäure liefern, wie es angeführt wurde, dass es geschehen könnte, und welche Zersetzungen vielleicht dereinst gelingen werden, so scheinen wiederum die geschichteten Glykolaldehyde von den Formeln:

$$(COH + CO) + (COC_2H_3 + CO) \text{ und}$$
$$(COC_2H_3 + CO) + COC_{12}H_5 + CO$$

nicht gern die Aldehydsäuren

$$COH + COC_2H_3, 2(CO_2, HO)$$
$$COC_2H_3 + COC_{12}H_5, 2(CO_2, HO)$$

zu liefern, und die ihnen entsprechenden Alkohole nicht die der Anissäure entsprechenden Aethersäuren, z. B.:

$$COH + COC_2H_3 + CO_2 + CO_2, HO,$$

von welcher letzteren, der Aetherkohlensäure, freilich bekannt ist, *dass sie sofort in Alkohol und Kohlensäure zerfällt.*

Ohne Zweifel geben die *Glykolalkohole, ihre Aldehyde und Aldehydsäuren eine Reihe von Amiden, Aldehydamiden und Amidsäuren.* Zuvörderst zeigt sich diess an dem ungeschichteten Glykolaldehyd, dem Benzil, gegen Ammoniak. Das Leimsüss ist ein solches Derivat. Das *Leucin* gehört ebenfalls hierher. Es derivirt offenbar von dem *Capronglykol* $CH_2 + CO + CHC_8H_9 + CO, 2.HO$, dessen Aldehyd $COH + CO + COC_8H_9 + CO$, woraus die Säure $CO_2 + COH + COC_8H_9 + COH, HO$ entstehen muss. Das Leucin $(CAd + CC_8H_9) + CO_2 + COH, HO$ verhält sich zu dieser Säure wie das Leimsüss zur Glykolsäure. Es muss durch Oxydation obige Aldehydsäure geben, aber durch weitere Oxydation, wobei $CO_2 + COH, HO$ zerstört wird, giebt es das Aldehyd $COH + COC_8H_9$ = *Valeral*, oder wenn auch dieses oxydirt wird, giebt es *Valeriansäure*. Gegen Basen muss es sich daher wie Leimsüss verhalten, denn es ist demselben homolog.

Es ist noch wenig untersucht, wie H disponirende Körper auf die *Glykolalkohole, Aldehyde* und *ihre Verbindungen einwirken.* Bei dem *Indig*, einem *Aldehyd*, finden wir, dass eine solche Einwirkung statt hat, wodurch er in einen Al-

kohol, Aetheralkohol übergeht. Bei der anisigen Säure, einem *Alkoholaldehyd* finden wir, dass sie mit Kalihydrat in Weingeist gelöst in Anisalkohol und anissaures Kali zersetzt wird, nach folgender Gleichung:

$2(COC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO, HO) + KO, HO =$
$= (CHC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO, 2.HO)$, Anisalkohol,
$+ COC_4H_5 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, KO.$

Es ist daher zu vermuthen, dass durch disponirten H *nicht allein solche Reductionen, die ohne Veränderung des Glykoltypus vor sich gehen, statt haben*, sondern dass sie auch sich noch weiter erstrecken. Aus

$CHC_2H_3 + CO + CH_2 + CO, 2.HO + 2H$ möchte etwa
$CHC_2H_3 + COH + CH_2 + COH$, aus
$COC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO, HO$ etwa
$CHC_4H_5' + COH + C(C_4H)_2 + COH, HO$, *aus der Säure*
$COC_2H_3 + CO + CO_2 + CO, HO$ etwa
$COC_2H_3 + COH + CO_2 + CO, HO$, aus
$COC_2H_3 + CO + 2(CO_2 + CO, HO$ etwa
$COC_2H_3 + COH + 2.CO_2 + CO, HO$, d. h. *Aepfelsäure* entstehen können.

Dadurch, dass die Glykolsäuren aller Art, z. B. *COH* $+ CO + CO_2 + CO, HO$, die Glyoxalsäure sich mit ihren und anderen Glykolalkoholen unter Abscheidung von HO verbinden können, entstehen viele neue Verbindungen wie die Gerbsäure, das Salicin, welche man jetzt schon als Verbindungen von Zuckerarten mit Säuren angesehen hat. Es entstehen von ihnen Aethersäuren, welche einen gewöhnlichen oder einen Glykolalkohol mit Basen liefern werden, und zwei Säuren, wenn die Säure eine Glykolaldehydsäure, ähnlich der Glyoxalsäure, ist, welche mit Basen, wie gezeigt worden, zerfallen müssen. Ebenso verbinden sich zwei Glykolalkohole unter einander unter Abscheidung von HO, wodurch vielleicht die geschichteten Aether erzeugt werden, die sich nicht trennen lassen, wie im Saliretin; und ferner mit den der Ameisensäure entsprechenden Alkoholen, *wodurch eine unabsehbare Reihe von Verbindungen entsteht, deren Classification nach dem von mir entwickelten System wohl gelingen wird.*

Da aus dem Benzoin, $CO + CC_{12}H_5, HO$, das he dem Alkohol der Kohlenoxydreihe der Benzoësäure Aldehyd des zugehörigen Glykolalkohols hergestellt wor ist, nämlich das Benzil $COC_{12}H_5 + CO$, so würde di Weg, wenn dessen Reduction durch disponirten H gelä ein Mittel abgeben, aus den Aldehyden der Kohlensä reihe die Glykolalkohole darzustellen. Der Weg zur I stellung des Glykolalkols $CH_2 + CO, HO$ ist folgender: Verbindung $CBr + CC_2H_3 + HBr = C_4H_4Br_2$ zersetzt sich essigsaurem Silberoxyd nach folgender Gleichung:

$$CBr + CC_2H_3, HBr + 2(CO_2 + COC_2H_3, AgO =$$
$$= CO + CC_2H_3, HO + 2.CO_2 + COC_2H_3, 2.AgBr.$$

Hier entstand also neben freier Essigsäure und A $CO + CC_2H_3, HO$, entsprechend dem Benzoin. Aber u den Umständen, wo die vorhergehende Zersetzung fand, zersetzt sich $CO + CC_2H_3, HO + 2.HO$ in

$$CH_2 + CO + CH_2 + CO, 2.HO;$$

die Stelle des HO nimmt aber die Essigsäure ein.

Eine solche Zersetzung ist bei allen den Kohleno alkoholen entsprechenden Alkoholen, sie mögen nun das Benzoin $CO + CC_{12}H_5$ oder wie vorhin gezeigt ent den sein, möglich. So wird das Benzoin in höherer T peratur mit Wasser sich folgendermaassen zersetzen:

$$C_{12}H_5 = (C(C_4H)_2 + CC_2H_3)$$
$$2[CO + C(C(C_4H)_2 + CC_2H_3), HO] + 2.HO =$$
$$= C(C_4H)_2 + CO + CH_2 + CO, 2.HO +$$
$$+ (COH + CC_{12}H_5H, HO),$$

und aus $CBr + CC_4H_5, HBr$, worin $C_4H_5 = (CH_2 + CC$ erst $CO + CC_4H_5, HO$, und daraus

$$CO + C(CH_2 + CC_2H_3), HO + 2.HO =$$
$$= CH_2 + CO + CHC_2H_3 + CO, 2.HO = \text{Propylglykol}$$

Es eröffnet sich hier ein Feld zu ergiebigen Forschun Aus dem Alkohol lässt sich durch Ueberführung in ölbilde Gas, dieses in $CBr + CC_2H_3, HBr$ u. s. w. der Glykolalk herstellen, daraus die Aldehydsäure der Ameisens Durch Ueberführung des Capronaldehyds in die dem Ben homologe Verbindung muss sich daraus das Caprylgl darstellen lassen, aus ihm die der Glykolsäure entsprech Verbindung, und daraus wahrscheinlich Valeriansäure

die dem Leimsüss und Leucin entsprechende Verbin-
daher sie mit NO_3 die der *Glykolsäure homologe Milch-*
giebt
) *Wenn in den Hydrosupercarbüren* 1 *At. H durch ein*
arbür ersetzt ist, so entstehen daraus die Glykolalkohole
t, wie wir sie bereits unter den geschichteten antrafen.
in ihnen 2 *At. H durch Supercarbüre ersetzt, wie in*
$C(C_4H)_2$, so kann nur 1 At. H in ihnen durch O sub-
t werden, z. B. zu $C(C_4H)_2 + CO, HO$, welcher Alko-
dem Saligenin geschichtet enthalten ist, und im Indig
yanäther, $C(C_4H)_2 + CCy$.
Die einfachen Glykolalkohole dieser Art können weder
yde noch Säuren geben, aber es wäre etwa möglich,
sie durch disponirten H in $COH + C(C_4H)_2$, Aether, und
egenwart von HO in den Alkohol übergingen, *welcher,*
h den Alkoholen der Ameisensäure homolog, doch auch kein
d und keine Säure geben wird. Ebenso wird das Amid
$+ C(C_4H)_2$ *daraus entstehen, und die dazu gehörigen*
uren, ferner die Aethersäuren dieses Alkohols, worin die
doch keine Derivate von ihm selbst sein können.
) *Wenn in den Hydrosupercarbüren* $(CH_2 + CH)$ *alle*
H durch Supercarbüre oder Carbide ersetzt sind, wie in
$+ C(C_4H)_2 = C_{12}H_5$, welches Carbid in der Benzoë-
und ihren Derivaten enthalten ist, wo es 1 Atom
tritt, *so entstehen daraus indifferente Kohlenwasserstoffe,*

$CClC_2H_3 + C(C_4H)_2, HCl$ über, so wurde ein Chloräther oder Alkohol gebildet, der den Alkoholen oder Aethern der substituirten Kohlensäuren angehört.

Welche Rolle die Supercarbüre und Carbide, welche den H in dieser Art von Verbindungen ersetzen, bei Einwirkung verschiedener oxydirender, chlorirender Mittel etc. spielen, davon giebt die anisige Säure und ihre zugehörigen Glieder, die Salicin- und Indigreihe ein Beispiel. Salpetersäure bildet aus ihnen bei ihrer vollständigen Zersetzung ebenso *Pikrinsäure*, wie aus dem Alkohol

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$$

der *Carbolsäure*, und ebenso entsteht *Chloranil daraus bei* Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure zugleich. Aus der Zusammensetzung der Indig- und der Salicinreihe ersieht man leicht, dass die Producte dieselben sein müssen, wie bei der Carbolsäure, und bei der Anissäurereihe findet blos der Unterschied statt, dass C_2H_3 mehr oxydirt werden muss.

Das Aldehyd Chinon $COH + COC_4H$ giebt ebenfalls Chloranil $COH + COC_4Cl$. Obgleich hier nicht der rechte Platz ist, so erlaube ich mir doch über das Supercarbid C_4H anzuführen, dass es namentlich auch in allen *Gerbsäuren* enthalten zu sein scheint; daher ein grosser Theil derselben von ihnen bei der Destillation Kinon liefert, und die Carbolsäure die bei der trocknen Destillation der Hölzer in geringer Menge entsteht, möchte ihren Ursprung davon haben. Sie scheinen entweder das Aldehyd $COH + COC_4H$, oder $CO + COC_4H$, oder $COC_4H + + COC_4H$, verbunden mit einer Säure zu enthalten, welche Aldehydsäuren dann noch weiter mit Glykolalkoholen zu Aethersäuren etc. verbunden sein können. Sind sie einbasisch und mit 2 Atomen eines Glykolalkohols verbunden, so sind es keine eigentlichen Säuren mehr, aber das eine Atom Alkohol, das sein HO hierbei behält, giebt der Verbindung noch die Eigenschaft einer Säure und einer Basis. Wegen des Gliedes C_4H giebt:

$COH + COC_4H$, das Chinon,

$CO + CHC_4H, HO$, das Brenzkatechin,

$(CHC_4H + COC_4H), 2(CO_2 + COH, HO)$, die Gallussäure,

$(CC_4H + CC_4H)CO_2 + COH, HO$, die Metagallussäure,
$(CC_4H + CC_4H) + 2(CO_2 + CO, H)HO$, die Pyrogallussäure,
$(COH + COC_4H) + CO_2 + COC_4H, HO$, die Melansäure,
durch Einwirkung von Kali und Luft *moderartige Materien* und *Oxalsäure*, indem sich wahrscheinlich C_4H zu dem Suboxyd C_4O oxydirt, und neben freier Säure eine der Krokonsäure ähnliche entsteht, welche Säure ähnliche Färbungen verräth, wie die, welche bei der Zersetzung der Gallussäure einzutreten pflegen.

Das Verhalten der den H substituirenden Supercarbüre und das der freien oder theilweise durch O substituirten Supercarbüre gegen oxydirende Mittel ist in seinen Resultaten völlig gleich. Denn so giebt die Benzoësäure im benzoësauren Kupferoxyd, die das Glied

$$C_{12}H_5 = CC_2H_3 + C(C_4H)_2$$

enthält durch Reduction, von CuO, also durch Oxydation wirklich wie schon angeführt, den Alkohol

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO,$$

und die Essigsäure giebt so Glykolsäure oder ameisensaures Ameisenaldehyd, weil sie $CH_2 + CH = C_2H_3$ enthält, wovon dieselbe, wie wir gesehen haben, entstehen kann, und ein Derivat ist.

Geht die Carbolsäure $COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$ in Nitrocarbolsäure, so hat man daraus:

$$CO + (CO + CH_2) + C(C_4H)_2, NO_3, HO =$$
$$= (CH_2 + CONO_3 + C(C_4H)_2 + CO, HO),$$ *Nitrocarbolsäure*,

d. h. einen *Doppelglykolalkohol*, $CH_2 + CO + C(C_4H)_2, 2.HO$, *aber dessen eines Atom HO ist durch NO_3 ersetzt; vermöge des anderen Atomes HO ist die Verbindung eine Säure, und wahrscheinlich auch eine Basis.*

So ist weiter die Binitrocarbolsäure

$$= COH + CONO_3, HO + C(C_4H)_2 + CO, NO_3,$$

der Aldehydalkohol desselben Glykolalkohols. Der Alkohol ist mit NO_3 neutralisirt, und das Aldehyd ist mit NO_3, HO eine Aldehydsäure, und deswegen ist die Verbindung eine Säure.

Die Trinitrocarbolsäure oder Pikrinsäure ist

$$((CO_2 + CO) + NO_3) + (C(C_4H)_2 + CO, NO_3) + NO_3, HO,$$

d. h. *eine neutrale und eine saure Verbindung.*

Durch die Nitrirung der Benzoësäure erhält man erst aus ihr nach der Gleichung:

$$CO_2 + CO(CC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO) + NO_5 =$$
$$= CO_2 + CO + COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + NO_4, HO + O =$$
$$= (COC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_4 + CO_2 + CO, HO) + O,$$

welches O anderweitig verwendet wird.

Diess ist eine *Aethersäure*, die *Nitrobenzoësäure*, C_{14} nicht $C_{14}H_6O_8$, und die Analysen stimmen keineswe ersterer Formel besser. Durch weingeistiges Hydro ammoniak entsteht aus ihr nach folgender Gleichun sogenannte *Benzaminsäure*.

$$(COC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_4 + CO_2 + CO, HO) + (6.HS, H$$
$$= (CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CO, HO) + 4.HO, 6S, 5.$$

Benzaminsäure.

Nach diesen Folgerungen ist die Benzaminsäure aber anderes als oxalsaures Anilin, und der Kürze wegen bit nur in G m e l i n ' s *Handbuche das Verhalten der Benzamin und des oxalsauren Anilins nachzuschlagen, und man wir den, und Versuche werden zeigen, dass beide identisch sind oxalsauren Anilin kann HO durch MO ersetzt werden, muss es mit SO_3, HO Doppelsalze von der Formel:*

$$(CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2, 2(SO_3, HO) +$$
$$+ CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2, 2(SO_2 + CO, HO) + 4 \text{ aq.}$$

bilden, d. h. die sogenannte *schwefelsaure Benzamin*
$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO, HO, SO_3, HO + 2$ aq., mit Ammoniak kann es keine Verbindung geben.

Die *Binitrobenzoësäure* entsteht durch Oxydation C_2H_3 in dem Supercarbür, und ist

$$COH + CO(NO_2 + CO_2)HO + C(C_4H)_2 + CO(NO_2 + C$$

d. h. eine *Glykolaldehydsäure mit neutralem Glykoläther selben Säure. Die Säure ist $CO_2 + NO_2, HO$, die Stick kohlensäure, sie muss mit Basen als eine einbasische Säur stiren*, wie die Säure $NO_2 + SO_2, HO$. *Diese Säure ist eine viel schwächere als die Nitrobenzoësäure.*

Die *Trinitrobenzoësäure würde sein:*

$$C(C_4H)_2 + CO(CO_2 + NO_2) + (CO_2 + NO_2), HO +$$
$$+ (CO_2 + CO) + NO_4,$$

eine neutrale Verbindung + dem sauren Glykoläther.

Es scheint unthunlich, die Verbindung $CO_2 + CO$, zusammenzustellen, aber wie es $NO_2 + SO_2$ giebt, ma auch $CO_2 + CO, NO_4$ geben, und es giebt selbst eine

bindung von zweifach-schwefelsaurem Ammoniak mit Oxalsäure, während freie Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird.

Bei der Bildung der Oxybenzoësäure aus Benzaminsäure geht die Oxydation so vor sich wie bei Bildung der Binitrobenzoësäure, so dass entsteht:

$$(CH_2 + CO + CO_2 + CO) + C(C_4H)_2 + CO, HO,$$

in welcher zwei Glykolalkohole, der eine mit Oxalsäure, der andere mit HO verbunden ist. Sie ist daher nicht $C_{14}H_6O_6$, sondern $C_{14}H_5, O_6$, weswegen auch das Bleisalz gab statt 46,38 46,87, während meine Formel 46,99 PbO erfordert.

Es erhellt hier, wie es mit den Nitroverbindungen und mit den geschichteten Glykolalkoholen sich verhält, wenn nur einer derselben mit einer Säure verbunden ist, oder der eine derselben neutralisirt, der andere mit einer Säure in eine Aldehydsäure übergegangen ist. Es muss auch noch der Fall existiren, wo der Alkohol in eine Aethersäure, und das Aldehyd mit mehreren Atomen einer Säure in eine mehrbasische Säure übergegangen ist, und der Alkohol und das Aldehyd können mit zwei verschiedenen Säuren verbunden sein, und doch geschichtet bleiben. Auch kann jeder *Alkohol* mit einer *anderen Säure zu einer Aethersäure*, und so auch zu einer *Aldehydsäure oxydirt sein*, wenn nämlich beide *Aldehyde bilden können.*

Endlich sei mir noch erlaubt, hier vorauszusehen, dass wie $C_4H_4Br_2$ mit essigsaurem Silberoxyd *essigsaures Glykol giebt*, es mit HCy, KCy wahrscheinlich Cyanglykol, $CH_2 + CCy$, geben wird. Dieses wird sich vielleicht mit KO, 3.HO in $CH_2 + CAd + CO_2 + COH, KO$ zersetzen, aber durch Oxydation erhält man vielleicht $CO_2 + CCy, HO$, und wenn dieses der Fall wäre, so hätte man die Bildung der *Cyanoxalsäure*, $CO_2 + CCy, HO$, *erreicht, welche es geben muss.*

Man sehe meine Abhandlungen über Stickstoffverbindungen, die Harnsäure etc.

Anmerkung.

Es ist die Aehnlichkeit zwischen dem *einfachen Glykolalkohol* $CH_2 + CH$ und seinem Derivate $CO_2 + CO, HO$ und den Oxyden Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Co_2O_3 nicht zu ver-

kennen. Sie sind offenbar AlO_2+AlO, FeO_2+FeO CrO_2+CrO, CoO_2+CoO. Bei Blei ist PbO_2 und PbO für sich bekannt. Ihre Hydrate sind z. B. für Eisen $FeO_2, 2.HO + FeO, HO$, welches HO in den Salzen durch die Säure vertreten wird. Auch die krystallisirte Oxalsäure ist $CO_2+CO, 3.HO$. Bei $AlO_2+AlO, 3.HO$ zeigt es sich, dass dieses HO wie in der Oxalsäure durch Basen vertreten werden kann. Das schwefelsaure Titanoxydkali von Warren, Liebig's Jahresber. 1857, p. 175, $TiO_2+KO + 3.SO_3$, ist eine hierhergehörige Verbindung, ähnlich CO_2+CCy, HO; RO_2 in diesen Basen sättigt auch 2 At. Basis, daher die Verbindungen:

$$R_2O_3+RO=RO_2+2.RC, \text{ z. B.:}$$
$$Fe_2O_3+FeO=FeO_2+2.FeO,$$
$$Al_2O_3+ZnO=AlO_2+AlO, ZnO,$$

welche deswegen so schwer zersetzbar und löslich sind. Es sind neutrale Verbindungen. Auf diesem Umstande beruht wohl das verschiedene Verhalten, z. B. des Eisenoxyds. Das Oxyd $Fe_2O_3, 3.HO=FeO_2, 2.HO+FeO, HO$ ist äusserst leicht löslich. $Fe_2O_3, 2.HO=FeO_2, HO+FeO, HO$ ist in stärkeren Säuren leicht löslich; aber $Fe_2O_3, HO=FeO_2+ + FeO, HO$, wo HO die Stelle nicht des Hydratwassers, sondern eines Oxyds vertritt, ist so schwer löslich, wie FeO_2+FeO, FeO. Wahrscheinlich verhält sich

$$FeO_2+FeO, HO \text{ und } AlO_2+AlO, HO$$

wie eine Säure, so dass mit Basen FeO_2+FeO, MO die oben angeführten Verbindungen entstehen.

Dass $Al_2O_3=AlO_2+MO$ im Mineralreiche die Stelle von SO_2 wird vertreten können, ergiebt sich daraus, dass

$$SO_2+2.MO+ + AlO_2+AlO, MO, \text{ und}$$
$$SO_2+MO+ + AlO_2+AlO$$

etwa isomorph sein können wie $TiO_2+KO, 3.SO_3$ und $AlO_2+MO, 3.SO_3$ und wie TiO_2 im Titaneisen, wo $TiO_2 + 2.FeO+FeO_2+2.FeO$ isomorph mit $FeO_2+2.FO$ sind. Auch die oxalsauren Salze haben nach meiner Schreibart diese Formel: CO_2+CO, MO.

(Fortsetzung folgt.)

XX.
Notizen.

1) Einwirkung des Chlorjods auf einige organische Verbindungen.

Wenn Leuchtgas durch geschmolzenes Chlorjod geleitet wird, so findet nach Geuther (Ann. der Chem. und Pharm. CXXIII, 123) Abscheidung von Jod und Bildung von Elaylchlorür (Chloräthylen) statt: $C_4H_4 + 2.JCl = C_4H_4Cl_2 + J_2$. Hier wirkt also das Chlorjod wie freies Chlor.

Grubengas ist ohne Einwirkung auf Chlorjod.

Benzin zersetzt sich mit Chlorjod unter heftiger Wärmeentwickelung und Abscheidung von viel Jod. Das dabei entstehende mit Natronlauge gewaschene farblose Oel färbt sich an der Luft violett und zersetzt sich beim Destilliren in jodhaltige und krystallinische chlorhaltige Producte, von denen die letzteren bei weitem die ersteren an Menge übertreffen.

Aethylenjodür und Chlorjod zersetzen sich unter heftiger Wärmeentwickelung und das Product ist Aethylenchlorid, $C_4H_4J_2 + 2.JCl = C_4H_4Cl_2 + 4J$.

Aehnliche heftige Einwirkung zeigen Jodäthyl und Chlorjod. Condensirt man das hierbei auftretende Gas durch Kältemischung, so siedet dasselbe nachher bei $+18^0$ und brennt mit grüngesäumter Flamme. Es ist demnach Chloräthyl. Die Zersetzung geschieht also: $C_4H_5J + JCl = C_4H_5Cl + 2J$.

---

2) Bereitung der Jodide der Alkali- und Erdmetalle.

Man kann auf bequeme und vortheilhafte Weise nach J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, 222) diese Jodide darstellen, wenn amorpher (oder auch gewöhnlicher) Phosphor mit der 40fachen Menge warmen Wassers übergossen und dann allmählich mit der 20fachen Menge Jod verrieben wird. Die farblos gewordene und von dem et-

waigen Phosphorrückstand abgegossene Lösung, welche mit ein wenig Jod (um die Bildung der phosphorigen Säure zu vermeiden) vermischt werden mag, wird nun in zwei Theile getheilt, wovon der eine mit kohlensaurem Baryt oder Kalkmilch neutralisirt und dann mit dem zweiten vermischt wird, um aus dieser Lösung das Jodid eines Alkalimetalls zu erhalten. Zu diesem Zweck wird sie dann entweder mit kohlensaurem Lithion oder kohlensaurem Kali oder Natron neutralisirt. Die in der baryt- oder kalkhaltigen Lösung vorhandene Phosphorsäure wird bei dieser Absättigung vollständig an Baryt gebunden und nebst dem kohlensauren Baryt niedergeschlagen. Die Bereitung des Jodkaliums nach diesem Verfahren hat Mich. Pettenkofer (ib. p. 225) mit folgendem Resultat ausgeführt: 1 Unze Phosphor mit 36 Unzen heissen Wassers übergossen wurde mit 13½ Unzen Jod behandelt, die Lösung mit einer aus 8 Unzen Aetzkalk bereiteten Kalkmich schwach alkalisch gemacht, colirt und ausgewaschen und die Colatur mit einer heissen Lösung von 9 Unzen schwefelsauren Kalis in 48 Unzen Wasser vermengt. Nach sechsstündigem Stehen colirte man, wusch ein wenig und presste aus, dampfte die Colatur ein bis auf 1 Liter und fällte den noch gelösten schwefelsauren Kalk mit einer Lösung reinen kohlensauren Kalis (*Sal Tartari*).

Das Filtrat lieferte bei der Krystallisation 13 Unzen trocknes und die Mutterlauge zur Trockne gebracht noch 3¼ Unzen völlig reines pulvriges Jodkalium.

---

3) Phipson's Quadroxalat des Eisenoxyduls.

Die höchst unwahrscheinliche Existenz eines wasserfreien vierfach-oxalsauren Eisenoxyduls (s. dies. Journ. LXXXII, 247), ganz besonders nach der von Phipson angegebenen Darstellungsmethode, welche aus $\dot{F}e\ddot{\bar{S}}$ und $4.\dot{N}H_4\ddot{\bar{C}}$ das Freiwerden von $3.\dot{N}H_4$ involviren würde, hat H. Croft (*Chem. News No.* 106. *p.* 309) zu einer scharfen Kritik und einer wiederholten Analyse des mit Ueberschuss von Oxalsäure bereiteten Präparats veranlasst.

Das Resultat davon war, was schon durch die Analysen vieler früherer Forscher hinreichend festgestellt, dass es aus nichts als neutralem Eisenoxyduloxalat mit 2 At. Wasser besteht. Der Eisenoxydulgehalt betrug in Proben von verschiedener Darstellungsweise im Mittel 39 p.C., die Rechnung verlangt 40 p.C.

Wenn nun Phipson bei seinen Analysen 19,44 p.C. Eisenoxydul fand, so lässt sich wohl eine Vermuthung aufstellen, wie er zu diesem Resultat kam. Hat er die Oxalsäure nicht direct bestimmt — was wahrscheinlich ist — sondern aus dem Glührückstand, dem Eisenoxyd, das Oxydul berechnet, so hat er wahrscheinlich den curiosen Fehler gemacht, für 1 At. $\dddot{F}e$ nur 1 At. $\dot{F}e$ zu berechnen. Verdoppelt man daher die von ihm gefundene Zahl, so ergiebt sich 38,88, was mit der berechneten Menge nahezu und sehr wohl mit den von Croft, Rammelsberg und anderen Analytikern erhaltenen Zahlenwerthen übereinstimmt.

---

4) Oxychlorür des Mangans.

Ein auffallend zusammengesetztes Manganoxychlorür hat Péan de St. Gilles (*Compt. rend. t. LV, p.* 329) durch Erhitzen von Manganchlorür mit Natronsalpeter bis 280° erhalten. Bei 220° entwickelten sich viel rothe Gase, die erst nach 10stündigem Erhitzen aufhörten. Der mit Wasser vollständig ausgewaschene Rückstand, ein schwarzes Pulver vom Aussehen des Mangansuperoxyds, enthielt Chlor, Mangan und Sauerstoff und zwar in 100 Th.:

		Aequiv.
Mangan	63,8	7
Chlor	11,3	1
Sauerstoff	23,5	9
Wasser	0,9	

Die Analyse bestimmte das bei Auflösen der Substanz in Salzsäure frei werdende Chlor nach Gay-Lussac, ferner den ganzen Mangangehalt, endlich in einer mit schwefliger Säure bereiteten Lösung den Chlorgehalt als

Chlorsilber. Daraus lässt sich die Formel $3\dddot{Mn}_2, MnCl$ berechnen, die in 100 Th. verlangt:

Mn	64,2
Cl	11,8
O	24,0

Der Verf. ist der Ansicht, dass hier vielleicht eine Verbindung in bestimmten Proportionen nicht vorliege, sondern dass man wahrscheinlich vielerlei Gemenge zwischen Manganchlorür und Oxyd, vielleicht auch je nach der Temperatur bei der Bereitung mit anderen Oxydationsstufen des Mangans werde darstellen können. [Was macht denn das Manganchlorür in solchen Gemengen unlöslich in Wasser? D. Red.]

---

5) Bildung des Acetylen-Kupfers in kupfernen Gasleitungsröhren.

Der Todesfall mehrerer Arbeiter in Philadelphia, welcher durch eine bei der Reinigung des Innern von kupfernen Gasleitungsröhren entstehende Explosion herbeigeführt wurde, hat Crova (*Compt. rend. t. LV, p.* 435) zu Versuchen über die Natur der explosiven Substanz veranlasst.

Es war von vornherein kein anderer Verdacht vorhanden, als dass die von Böttger entdeckte Verbindung des Kohlenwasserstoffs C_4H_2 mit Kupfer die Ursache der Explosion gewesen sein könne, und es galt nun die experimentelle Entscheidung, ob jener Kohlenwasserstoff auch direct sich mit dem Kupfer verbinde, was bisher noch nicht bekannt war.

Der Verf. liess feuchtes Acetylen, mit Luft gemischt, durch ein Glasrohr streichen, in welchem glänzende Kupferdrehspähne sich befanden. Sehr bald verlor das Kupfer seinen Glanz, wurde irisirend und schliesslich schwarz.

Durch Wasserstoff reducirtes Kupfer wurde in zwei Kolben vertheilt, deren jeder ein Gemisch gleicher Volumina Acetylengas und Luft enthielt. In den einen Kolben wurde ausserdem ein Tropfen Ammoniakflüssigkeit gegossen. Nach zwei Tagen wurden die Kolben unter Wasser geöffnet

als das reine Acetylenkupfer.

Aus diesen Versuchen erhellt demnach die Möglichkeit Entstehung des Kupferacetylens in kupfernen Gasgsröhren, die lange Zeit — wie die in Philadelphia — Dienste gewesen.

Producte der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer.

Bekanntlich entstehen bei der Berührung von Kupfer, und Ammoniak salpetrigsaures Ammoniak, welches Kupferoxyd in die blaue Lösung geht, und ein olivener, brauner oder gelber Rückstand von Kupfer und beiden Oxyden desselben. Die blaue Lösung giebt homogenes Product, wenn sie selbst bei gewöhnlicher peratur verdampft wird. Erhitzt man sie zum Kochen, lt schwarzes Kupferoxyd und es bleibt salpetrigsaures oniak gelöst.

Wenn nach Péligot (*Compt. rend. t. LIII*, *p.* 209) durch Verdampfen der blauen Flüssigkeit im Was-

Verdunstung scheidet sich ein grünes basisches Salz :
$\dot{C}u_3\dddot{N}, NH_3, \dot{H}$.

Wird eines dieser genannten ammoniakalischen Sa
oder auch die durch Berührung von Kupfer mit Luft u
Ammoniak entstandene blaue Flüssigkeit mit sehr v
Wasser behandelt, so scheidet sich schön türkisbla
Kupferoxydhydrat aus, welches nur eine Spur Ammon
enthält.

Dieses Product verhält sich ganz anders, als v
dem auf gewöhnliche Weise dargestellten bekannt ist.
verträgt 100° und die Einwirkung des siedenden Wass
ohne sich zu schwärzen. Es ist krystallinisch und von
schöner Farbe, dass es in der Malerei und Färberei w
Anwendung finden wird, da man es auch auf andere bi
gere Weise darstellen kann. Es bildet sich nämlich au
wenn irgend ein Kupferoxydsalz mit ein wenig Ammoni
in sehr viel Wasser gelöst und mit fixem Alkali gef
wird, auch wenn eine schwach ammoniakalische Lösu
salpetersauren Kupferoxyds mit viel Wasser versetzt wi
Concentrirte Ammoniakflüssigkeit löst von dies
Kupferoxydhydrat 7—8 p.C., und diese Lösung ist das be
Lösungsmittel für Cellulose, auch scheint nur sie das Wi
same zu sein in den aus anderen Kupferoxydsalzen dar
stellten ammoniakalischen Flüssigkeiten. Denn wenn m
z. B. salpetrigsaures Kupferoxyd und Ammoniak mit Cel
lose in Berührung bringt, so wird diese weder aufquel
noch sich lösen.

---

7) Analyse des Esmarkits.

Das von A. Erdmann beschriebene Mineral v
Bräkke bei Brevig (Norwegen), welches er *Esmarkit* gena
hat, ist bisher als ein durch Verwitterung veränderter C
dierit betrachtet worden. Es scheint aber unter dem Nam
Esmarkit noch ein anderes Mineral umzulaufen, welc
das Ansehen des Wernerits (Skapoliths) besitzt. Dufr
noy beschreibt in seinem *Traité etc.* ein solches, von E

mark eigenhändig an Adam gegebenes, welches zwei auf einander rechtwinklige Spaltungsrichtungen besitzt.

Ein dem letzteren ganz gleichendes Mineral hat Daubrée von seiner norwegischen Reise unter dem Namen Esmarkit mitgebracht. Es rührt ebenfalls von Esmark selbst her. Jüngst hat nun Pisani (*Compt. rend. t. LV, p.* 450) eine Probe Esmarkit mit allen Eigenschaften des von Daubrée mitgebrachten analysirt und dadurch die Ueberzeugung gewonnen, dass dieses Mineral nichts anderes als Wernerit sei.

Seine Farbe ist weissgrünlich, Spec. Gew. = 2,69, Härte = 6. Vor dem Löthrohr schmilzt es unter Aufbrausen zu einem weissen Glas. Im Kolben giebt es Spuren Wassers. Von Chlorwasserstoffsäure theilweis angreifbar.

Zusammensetzung in 100 Th.:

		Sauerstoff.	
$\ddot{\mathrm{Si}}$	48,38	26,01	
$\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}$	32,65	15,21	
$\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}$	0,87	0,26	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	13,32	3,80	
$\dot{\mathrm{Mg}}$	1,15	0,46	5,02
$\dot{\mathrm{Na}}$	2,59	0,66	
$\dot{\mathrm{K}}$	0,63	0,10	
$\dot{\mathrm{H}}$	1,30		
	101,29		

Da der Name Esmarkit früher auch schon auf den Datolith angewendet worden, so schlägt Pisani vor, um Verwirrung zu vermeiden, ihn ganz und gar zu beseitigen.

8) Ueber die Phtalsäure.

Die nahen Beziehungen dieser Säure zur Benzoëreihe, welche schon Laurent durch Zerspaltung derselben in Benzin nachgewiesen, hat L. Dusart (*Compt. rend. t. LV, p.* 448) noch auf eine andere Art darzuthun versucht.

Die Vermuthung, dass die Entstehung des Benzins
Destillation der Phtalsäure mit Kalk in zwei Phasen
sich gehe, deren erste in der Bildung von Benzoësäure
stehe: $C_{16}H_6O_8 - C_2O_4 = C_{14}H_6O_4$, hat sich durch das E
perimeut nicht bestätigen lassen, bei so vorsichtig geleite
Temperatur man auch operirte.

Dagegen gelang es, Bittermandelöl, wenn auch nur
sehr geringer Menge zu erhalten, indem man 1 Th ph
saures und 4 Th. oxalsaures Natron mit 4 Th. gelöscht
Kalk der trocknen Destillation unterwarf. Das Destil
bestand aus Benzin, einem unbekannten öligen Körper u
ein wenig Bittermandelöl. Letzteres wurde durch wässr
Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron ausgezog
wieder abgeschieden und verwandelte sich an der Luft
Benzoësäure, welche mit wasserfreiem Zinnoxydul erhi
Benzin und Bittermandelöl lieferte.

Die letztere Reaction, beruhend auf der Abgabe v
2 At. Sauerstoff Seitens der Benzoësäure an Zinnoxyd
ist eine so empfindliche, dass sie der Verf. für den Na
weis kleiner Mengen Benzoësäure empfiehlt.

---

9) Ueber die Nitrification.

Die Ideen über die Bildung des salpetrigsauren A
moniaks aus dem Stickstoff der Luft und dem Wass
welche Schönbein (s. dies. Journ. LXXXVI, 131) e
wickelt und in einem Brief an Faraday (Philos. Mag
Juni 1862) als überraschend und neu bezeichnet hat, werd
von St. Hunt (*Compt. rend. t. LV, p.* 460) nicht a
angesehen. Der Verf. bemerkt, dass er schon im M
1861 in dem Canadian Journal von Toronto diesel
Theorie der Nitrification aufgestellt habe. Uebrigens ha
er nicht sowohl die Verdampfung für die Ursache der
trification, als vielmehr die etwas höhere Temperatur
der Anwesenheit des Wassers.

XXI.
Ueber den Bromkohlenstoff.

)en Verbindungen von Kohlenstoff mit Brom hat man etzt nur geringe Aufmerksamkeit zugewandt. Der ıch-Bromkohlenstoff — C_2Br_4 von der Methylreihe — nzlich unbekannt. Kolbe gelang es nicht, diese Verng durch Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenbei hoher Temperatur darzustellen, und Hofmann dass die Wirkung von Fünffach-Bromantimon auf felkohlenstoff kein besseres Resultat giebt. Der Bromnstoff von der Formel C_4Br_4 ist von Loewig (Ann. em. u. Pharm. III, 292) dargestellt worden, der diese anz sich verschaffte, indem er Brom auf Alkohol oder r wirken liess, wobei er sich nach folgenden Gleichunildet:

$$C_4H_6O + 4Br_2 = C_4Br_4 + 4.HBr + H_2O_2.$$
$$C_8H_{10}O_2 + 8Br_2 = 2.C_4Br_4 + 8.HBr + H_2O_2.$$

Inzwischen scheint diese Gewinnungsweise so schwieu sein, dass sie Völckel, der Löwig's Versuche rholte, nicht geglückt ist.

Einfacher erschien E. W. Lennox (*Quart. Journ. of hem. Soc. XIV*, 205) das Verfahren, durch Substitution ölbildenden Gases den Bromkohlenstoff darzustellen. kennt bis jetzt aus Regnault's, Cahours', Würtz's Sawitsch's Untersuchungen von den Bromsubstituten ölbildenden Gases folgende: $C_4H_4Br_2$; $C_4(H_3Br)Br_2$; $_2Br_2)Br_2$; $C_4(HBr_3)Br_2$; C_4H_3Br; $C_4H_2Br_2$ d. h. die ganze mit Ausnahme des C_4Br_4.

Der Verf. wiederholte nun die Umwandlung des Aethybromids durch alkoholische Kalilauge in Vinylbromid die des letztern durch Brom in das correspondirende omid und konnte so Schritt für Schritt die Beobachen seiner Vorgänger verfolgen.

Die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kali einfach-gebromtes Aethylenbibromid liefert neben se-

cundären Producten eine verhältnissmässig geringe M der öligen Verbindung $C_4H_2Br_2$, die sich noch weiter mindert, da diese Substanz eine ausserordentliche Nei besitzt, eine ähnliche Molekularumwandlung zu erle wie das zweifach-gechlorte Aethylen nach Regnault's das einfach-gebromte Aethylen nach Hofmann's U suchungen. Da das zweifach-gebromte Aethylen vor zem Gegenstand einer genaueren Untersuchung von witsch geworden ist, hat der Verf. selbst diesen K nicht genauer untersucht, sondern ihn gleich durcl neuerte Wirkung von Brom in das

Zweifach-gebromte Aethylenbibromid

verwandelt. Brom greift das zweifach-gebromte Aetl sehr energisch an, es wird Wärme entwickelt und Brom verschwindet. Als das Brom nicht mehr aufge men wurde, behandelte man die orangegelbe Flüssi mit einer schwachen Kalilösung, wusch mit Wasser destillirte schliesslich vorsichtig. Sie siedet bei ung 200° C., aber nicht ohne theilweise Zersetzung, indem w bromwasserstoffhaltige Dämpfe ausgestossen werden, w die Augen fortwährend sehr empfindlich angreifen.

Die Bromverbindung ist in Wasser unlöslich, l löslich in Alkohol und Aether; einer Kältemischung gesetzt, erstarrt sie zu einer weissen krystallinischen M Da es unmöglich war, diese Substanz für die Analyse d Destillation zu reinigen, wurde ein Strom von vollkom trocknem Kohlensäuregas durch die in einem Wasser auf ungefähr 75° C. erwärmte Flüssigkeit geleitet. N einiger Zeit nahm sie eine hellere Farbe an und gab k Bromwasserstoffsäure mehr ab.

0,470 Grm. Substanz, mit Kalkerde geglüht, gab : Grm. Bromsilber. Die Formel $C_4H_2Br_4$ erfordert folg Werthe*):

---

*) H = 1; O = 16; C = 12; Br = 80.

Theorie.			Experiment.
C_4	= 24		
H_2	= 2		
Br_4	= 320	92,40	91,97
	346		

Dreifach-gebromtes Aethylen. Das vorher beschriebene Dibromid wird durch eine alkoholische Kalilösung kräftig angegriffen:

$$C_4H_2Br_4 + KHO_2 = C_4HBr_3 + KBr + H_2O_2.$$

Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung sondert das dreifach-gebromte Aethylen als eine ölige Substanz ab, die bei 130° C. siedet und durch Digestion über Chlorcalcium und folgende vorsichtige Destillation hinreichend rein für die Analyse erhalten werden kann.

0,342 Substanz, mit Kalkerde geglüht, lieferte 0,726 Bromsilber. Die Formel C_4HBr_3 erfordert:

Theorie.			Experiment.
C_2	24		
H	1		
Br_3	240	90,56	90,32
	265		

Das dreifach-gebromte Aethylen giebt, wie das andere Substitutionsproduct des Aethylens, einen isomeren festen Körper, leicht löslich in Alkohol und Aether, woraus er in farblosen Tafeln krystallisirt. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung der öligen Modification in Alkohol oder Aether wird der krystallinische feste Körper gleichfalls erhalten.

Dreifach-gebromtes Aethylenbibromid. Um diese Verbindung zu gewinnen, wurde dreifach-gebromtes Aethylen in eine Retorte gebracht und vorsichtig in eine Brom enthaltende Vorlage überdestillirt. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung fand Verbindung statt. Die so dargestellte orangegelbe Flüssigkeit wurde zuerst mit schwacher Kalilauge und zuletzt mit Wasser gewaschen. So gereinigt stellt diese Bromverbindung ein gelblichrothes Oel dar, löslich in Alkohol und Aether, und in einer Kältemischung erstarrend. Es ist zwar nicht gelungen, diese Substanz hinreichend rein für die Analyse darzustellen; aber ihre Natur kann man hinlänglich an ihrer leichten Ueberführung in

vierfach-gebromtes Aethylen oder *Bromkohlenstoff* durch alkoholische Kalilösung erkennen. Zusatz von Wasser alkoholischen Lösung bewirkt, dass diese Verbindung eine ölige Flüssigkeit sich absondert, welche, wenn sie l sam durch freiwilliges Verdunsten aus ihrer alkoholisc oder ätherischen Lösung sich abscheidet, schöne krystallini Tafeln von angenehmen aromatischem Geruch und b nendem Geschmack bildet; ein- oder zweimaliges Umk tallisiren macht die Substanz vollkommen rein. Sie ist le ter als Wasser, schmilzt bei 50° C., sublimirt bei höh Temperatur und wird durch Mineralsäuren nicht angegri Diese Eigenschaften identificiren diese Verbindung mit Bromkohlenstoff, welchen Löwig durch Einwirkung Brom auf Alkohol und auf Aether gewann. Zur Ana wurde sie über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet lieferte folgende Resultate:

0,315 Grm. Substanz, verbrannt mit einer Misch von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd, gaben 0 Kohlensäure.

0,175 Grm. Substanz, mit Kalkerde geglüht, ga 0,330 Grm. Bromsilber.

Die Formel C_4Br_4 fordert folgende Werthe:

	Theorie.		Experiment.
C_4	24	6,98	6,69
Br_4	320	93,02	92,57
	344		

Der Bromkohlenstoff entsteht durch die Wirkung e alkoholischen Lösung von Kali auf das vierfach-gebro Aethylenbibromid nach folgender Gleichung:

$$C_4HBr_5 + KHO_2 = C_4Br_4 + KBr + H_2O_2.$$

XXII.
Ueber die Zusammensetzung der wässrigen Säuren von constantem Siedepunkt.

In einer früheren Mittheilung (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIII*) hatte H. E. Roscoe gezeigt, dass die sauren Flüssigkeiten von constanter Zusammnsetzung, die man durch Destillation wässriger Säuren von sehr verschiedener Stärke unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck gewinnt, nicht als bestimmte chemische Verbindungen von Säure und Wasser angesehen werden können, weil erstens ihre Constituenten, mit einer zufälligen Ausnahme, nicht in einfachen atomistischen Verhältnissen darin enthalten sind; und zweitens, weil diese sauren Flüssigkeiten eine allmähliche Veränderung in ihrer Zusammensetzung erleiden, wenn sie einer allmählichen Veränderung der physikalischen Bedingungen, z. B. einem Wechsel der Siedetemperatur, ausgesetzt werden.

Der Verf. bewies, dass bei der Destillation wässriger Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Jodwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure von verschiedener Stärke bei verschiedenen Temperaturen, für jede Temperatur jede Säure eine besondere constante Zusammensetzung verlangt und einen bestimmten Siedepunkt erreicht; und schloss, dass in diesen Fällen die resultirende Zusammensetzung viel mehr durch physikalische, als durch chemische Anziehungskräfte bestimmt wird. Seitdem wies der Verf. ebenso nach, dass wässrige Ueberchlorsäure (s. dies. Journ. LXXXVII, 111) sich bei des Destillation in analoger Weise verhält. Diesen Resultaten fügt er jetzt (*Journ. of the Chem. Soc. XV*, 270) eine Beschreibung hinzu, wie sich wässrige Ameisen- und Essigsäure bei der Destillation verhalten.

1) *Ameisensäure.*

Nach Liebig erhält man eine wässrige Ameisensäure, welche 1 Atom Wasser (H_2O) auf 2 Atome wirklicher Säure (CH_2O_2) enthält und bei der bestimmten Temperatur von

106° C. siedet, wenn man 18 Th. ameisensaures Bleiox
mit 6 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser destillirt: der Sie
punkt der wirklichen Säure ist nach demselben bei 98,5°
Um weitere Klarheit über die Zusammensetzung dieser wä
rigen Säure von constantem Siedepunkt zu erlangen, wu
durch Zersetzung ameisensauren Bleioxyds durch Sch
felwasserstoff und Rectification über einem Ueberschuss
trocknen Bleisalzes reine eisähnliche Ameisensäure dar
stellt. Der Siedepunkt der so bereiteten Säure wurde n
Kopp's Methode zu 101,1° C. unter 758 Mm. Queck
berdruck gefunden. (Kopp fand 105,3° C. unter 760 M
Druck.) Die ersten Antheile des Destillats wurden
gemacht und nachdem ½ der eisähnlichen Säure durch Schn
zen entfernt worden war, wurde der Rückstand mit titrir
Natronlösung analysirt und 100,2 p.C. reiner Ameisensäure
funden. Ein anderer Antheil derselben Säure wurde
auf ⅙ des ursprünglichen Volumens abdestillirt und
Rückstand analysirt, erstens durch Natron und zweit
durch Neutralisation mit reinem kohlensauren Baryt, wo
die in Lösung gehende Baryterde als schwefelsaures S
bestimmt wurde. Der Analyse durch Natron zufolge e
hielt die Substanz 100,0 p.C. Ameisensäure; nach der Bary
bestimmung 99,72 p.C.

Die reine Säure wurde mit Wasser in verschiede
Verhältnissen gemischt, die Flüssigkeiten unter dem
wöhnlichen Atmosphärendruck bis zu einem bekannten Bru
theil ihres ursprünglichen Volumens destillirt und der Rü
stand analysirt. Aus einer Reihe so gemachter Experime
ergiebt sich, dass eine Flüssigkeit, welche 77,5 Th. Sä
auf 22,5 Th. Wasser enthält, keine Veränderung durch D
tillation unter gewöhnlichem Druck (760 Mm.) erleidet u
bei der unveränderlichen Temperatur von 107,1° C. sied
und ferner, dass alle Mischungen, welche mehr Säure o
mehr Wasser als diese Quantität enthalten, unter den o
angeführten Bedingungen destillirt, schliesslich densel
unveränderlichen Siedepunkt und dieselbe constante Zus
mensetzung erreichen. Die folgende Tafel enthält die
sultate der Experimente.

Columne I giebt das Volumen der angewandten Flüssigkeit in C.C.; Columne II die Procente an wirklicher Säure, welche in dieser Flüssigkeit enthalten sind; Columne III das Volumen der Flüssigkeit, welches nach der Destillation zurückbleibt in C.C.; Columne IV den Procentsatz an wirklicher Säure, welcher in der rückständigen Flüssigkeit enthalten ist.

I. Destillation wässriger Ameisensäure unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	Nr.	I.	II.	III.	IV.
1	1000	6,7	250	12,8	10	30	77,7	5	77,5
2	250	12,8	60	28,4	11	30	78,2	5	77,6
3	60	28,4	15	43,4	12	30	78,5	5	77,6
4	15	43,4	5	60,7	13	30	78,6	5	78,3
5	30	74,1	5	75,8	14	30	80,4	5	79,2
6	30	77,0	5	77,3	15	30	80,9	5	78,9
7	30	77,1	5	77,5	16	30	87,6	5	80,6
8	30	77,3	5	77,4	17	30	92,5	5	85,9
9	30	77,3	5	77,4	18	30	97,4	5	90,4

Unter einem höheren Druck destillirt, erleidet diese wässrige Säure eine Aenderung in der Zusammensetzung. Unter einem Druck von 1,83 M. Quecksilber erreicht die rückständige Flüssigkeit eine constante Zusammensetzung von 83,2 p.C. wirklicher Säure uud siedet unverändert bei 134° C. Die folgenden Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie auf der vorigen Tafel.

II. Destillation von wässriger Ameisensäure unter höherem Atmosphärendruck.

1) 1,83 M. Quecksilberdruck.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	Nr.	I.	II.	III.	IV.
1	30	77,5	5	83,2	5	30	83,0	5	83,2
2	30	81,2	5	81,6	6	30	83,1	5	83,2
3	30	81,7	5	82,3	7	30	83,8	5	83,3
4	30	82,4	5	82,7					

2) Druck von 1,35 M. Quecksilber.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1	30	77,8	5	78,4
2	30	79,2	5	79,5
3	30	79,5	5	80,0
4	30	80,3	5	79,9

Die 80 p.C. wirkl. Säure enthaltende Flüssigkeit si dete unter einem Druck von 1,35 M. Quecksilber bei d unveränderlichen Temperatur von 124,1° C.

Um die Relation zwischen den Mengen Wasser u Säure zu bestimmen, welche in der Flüssigkeit vorhand sind, die bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ohne ei Veränderung in der Zusammensetzung zu erfahren, wur trockne Luft durch wässrige Ameisensäure von verschied ner Stärke geleitet, bis die rückständige Flüssigkeit ih Zusammensetzung nicht mehr veränderte. Die Result der Experimente befinden sich auf der folgenden Tafel, welcher Columne I die Procente an wirklicher Säure a giebt, welche in der Flüssigkeit vor dem Durchström trockner Luft enthalten sind; Columne II giebt die Ze dauer der durchströmenden Luft; Columne III die Te peratur der Flüssigkeit während des Experiments; Colum IV den Bruchtheil des ursprünglichen Volumens, auf w chen die Flüssigkeit schliesslich reducirt wurde, endli Columne V die Procente wirklicher Säure, welche in d rückständigen Flüssigkeit enthalten waren.

III. Durchströmen trockner Luft durch wässrige Ameisensäu bei gewöhnlicher Temperatur.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.
1	77,3	24 Stunden	14°—15° C.	½	77,1
2	77,1	8 „	15° C.	½	68,4
3	68,4	24 „	12°—16° C.	⅛	61,2
4	61,0	8 „	12°—15° C.	¾	60,3
5	60,3	16 „	14°—15° C.	½	60,4
6	58,9	24 „	14°—15° C.	½	59,6
7	59,6	16 „	12° C.	¼	59,3

Aus den obigen Experimenten erhellt, dass Ameisensäure kein Hydrat einfacher atomistischer Constitution besitzt, welches einen constanten Siedepunkt hat, sondern dass eine beliebige Anzahl von Mischungen von Ameisensäure und Wasser gemacht werden kann, von denen eine, unter einem gegebenen Druck destillirt, keine Veränderung in der Zusammensetzung erleiden wird und daher bei einem unveränderlichen Punkt sieden muss. In dieser Beziehung also ist das Verhalten der Ameisensäure ganz analog den vorher geprüften wässrigen Säuren.

2) *Essigsäure.*

Es ist wohl bekannt, dass schwache Essigsäure bei der Destillation ein mehr wässriges Destillat und eine stärkere rückständige Säure liefert. Ebenso wird in den meisten Handbüchern angegeben, dass die wässrige Säure, welche 77 p.C. wirklicher Essigsäure ($C_2H_4O_2$) enthält, die grösste Dichte besitzt und in der auf ein Atom Wasser (H_2O) ein Atom Säure kommt, destillirt werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, und bei der unveränderlichen Temperatur von 104° C. siedet. Die folgenden Experimente zeigen, dass diese letztere Angabe nicht richtig ist, dass es vielmehr keine wässrige Essigsäure giebt, welche unverändert bei einer bestimmten Temperatur siedet, dass vielmehr Essigsäure und Wasser, in was für Verhältnissen sie auch mit einander gemischt sein mögen, durch Destillation getrennt werden können, so zwar, dass der Rückstand zuletzt aus Eisessig besteht. In dieser Weise unterscheidet sich die Essigsäure von allen vorher untersuchten wässrigen Säuren.

Die Analyse der wässrigen Essigsäure wurde mit titrirter Natronlösung ausgeführt:

1006 Aeq. drei Mal umkrystallisirten Eisessigs waren erforderlich, um mit 1000 Aeq. kohlensauren Natrons die neutrale Lakmusreaction zu geben.

I. Destillation wässriger Essigsäure unter gewöhnliche atmosphärischen Druck.

1) Ein Liter wässriger Säure, enthaltend 32,5 p.C. wir licher Säure, wurde destillirt; die successiven Destillate u der Rückstand wurden analysirt. Columne I giebt das V lumen des Destillates, Columne II die Procente an wir licher Säure, welche jedes Destillat enthielt.

Nr.	I.	II.	Nr.	I.	II.
1	50	21,9	8	100	28,8
2	100	23,6	9	100	33,7
3	50	23,2	10	50	37,1
4	75	23,2	11	50	40,1
5	100	25,2	12	50	45,1
6	100	26,8	13	50	65,8
7	100	28,7			

Der Rückstand von 25 C.C. enthielt 80,3 p.C. wir licher Säure.

2) 180 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 80,7 p.C. wir licher Säure, wurden destillirt; drei successive Destilla enthielten resp. 73,1, 81,0, und 89,3 p.C. Säure; der Rüc stand von 20 C.C. enthielt 96,1 p.C. Säure.

3) 270 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 81,4 p.C. wir licher Säure, wurden destillirt; fünf successive Destill enthielten 71,8, 74,4, 77,4, 81,6 und 85,2 p.C. wirklich Säure; der Rückstand von 20 C.C. enthielt 97,9 p.C. Säu und erstarrte beim Erkalten.

4) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 77,5 p.C. Säu began zu sieden bei 103° C. (Barom. = 760 Mm.); b der Destillation der auf ⅙ des ursprünglichen Volumens ei geengten Flüssigkeit stieg die Temperatur bis 113° C., u der Rückstand enthielt 96,3 p.C. Säure.

5) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 79,0 p.C. Säu begannen bei 103,3° C. zu sieden; bei Concentration b auf ⅙ des ursprünglichen Volumens stieg die Temperat bis 112° C., und der Rückstand enthielt 96,3 p.C. Säure.

6) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 80,0 p.C. Säure, begannen bei 104° C. zu sieden; bei Concentration bis auf ¼ stieg der Siedepunkt bis 114° C. und der Rückstand enthielt 96,8 p.C. Säure.

7) 250 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 88,2 p.C. Säure, liessen bei der Destillation bis zu 15 C.C. einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 98,6 p.C. wirklicher Säure enthielt.

8) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 96,7 p.C. Säure, liessen bei der Destillation bis zu 15 C.C. einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 98,8 p.C. wirklicher Säure enthielt.

9) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 91,7 p.C. Säure, liessen, bis zu 15 C.C. abdestillirt, einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 99,6 p.C. wirklicher Säure enthielt.

Aus diesen Bestimmungen ersieht man, dass wässrige Essigsäure, unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck destillirt, in Wasser und Eisessig zerfällt. Das nämliche Resultat wurde sowohl durch Destillation bei höherem Atmosphärendruck, als auch bei niedrigerem Druck erhalten, wie die folgenden Zahlen zeigen.

I. Destillation wässriger Essigsäure unter höherem Atmosphärendruck.

Druck = 1,340 M. Quecksilber.

1) 60 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 81,4 p.C. Säure, liessen, bis zu 15 C.C. abdestillirt, einen Rückstand, der [illegible]5,3 p.C. Säure enthielt.

2) 60 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 90,7 p.C. Säure, lieferten, bis zu 10 C.C. abdestillirt, einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 99,3 p.C. Säure enthielt.

III. Destillation von wässriger Essigsäure unter geri Druck als 760 Mm. Quecksilber.

Druck = 40 Mm. Quecksilber.

1) 50 C.C. Flüssigkeit, enthaltend 81,4 p.C. Säu ferten einen Rückstand von 5 C.C., enthaltend 92 wirklicher Säure.

2) 50 C.C. Flüssigkeit, enthaltend 89,7 p.C. Säu ben bei der Destillation einen Rückstand von 5 C.C haltend 95,1 p.C. Säure.

3) 50 C.C. Flüssigkeit, enthaltend 95,8 p.C. Säu ben bei der Destillation einen Rückstand von 5 C.C., beim Erkalten erstarrten und 99,4 p.C. Säure enthie

Die folgenden Bestimmungen des specifischen Ge verschiedener wässriger Essigsäuren, welche der R von $C_2H_4O_2$ auf 1 At. H_2O nahe stehen, stimmen mit Van Toorn's Resultaten (s. dies. Journ. VI überein und zeigen, dass die wässrigen Säuren, 76,5—80,0 p.C. wirkl. Säure enthalten dieselbe spe Dichte besitzen, so dass kein Maximum der Dichte der Verbindung von 1 Atom Wasser und 1 Atom entspricht.

Procente wirkl. Säure.	Specifische Dichte bei 15,5° C.
76,5	1,0751 1,0753
77,5	1,0754 1,0754
79,0	1,0754
80	1,0754
98,5	1,0597
100,0	1,0563 1,0675

XXIII.
Chemische Notitzen.

Von

H. Ritthausen.

I. Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenleims.

Die Elementaranalyse des Pflanzenleims (ausgeführt unter Anwendung von O-Gas) hat folgende Resultate gegeben:

1) Pflanzenleim mit 18,13 p.C. N, 0,92 p.C. S, 0,26 p.C. Asche (nach meinen früheren Mittheilungen, dies. Journ. LXXXVI, 258, unter 2), bei 130° getrocknet.

a) 0,282 Grm. gaben 0,541 CO_2, 0,1945 HO oder 0,147 C, 0,216 H.

b) 0,2715 Grm. gaben 0,5215 CO_2, 0,170 HO oder 0,1422 C, 0,188 H.

2) do. mit 17,91 p.C. N, 0,78 S, 0,26 p.C. Asche (dies. Journ. LXXXVI, 258 unter 1), bei 130° getrocknet.

0,355 Grm. gaben 0,6845 CO_2, 0,226 HO oder 0,1867 C, 0,0251 H.

Hieraus ergiebt sich als procentische Zusammensetzung:

	1. a.	1. b.	2.	Im Mittel. p.C.	Nach Abrechnung d. Asche. p.C.
C	52,48	52,40	52,59	52,49	52,6
H	7,66*)	6,92	7,07	6,97	7,0
N	18,13		17,91	18,02	18,06
S	0,92		0,78	0,85	0,85
O	21,29	21,37	21,39	21,41	21,49
Asche	0,26		0,26	0,26	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Günsberg**) erhielt bei der Analyse verschiedener Producte die Zahlen:

C =	52,56	52,68
H =	6,77	6,88
N =	17,45	17,78

*) Diese Zahl ist allem Anschein nach zu hoch und bei Berechnung der Mittelzahlen nicht berücksichtigt.

**) Dies. Journ. LXXXV, 224—225.

Die Uebereinstimmung zwischen den C- und H-Bestimmungen in meinen und Günsberg's Analysen ist befriedigend, nur bei den für N gefundenen Zahlen zeigen sich grössere Differenzen. G. fand 17,45—17,78 und 17,87 p.C. N; da sich einige dieser Bestimmungen den meinigen (17,9[illegible] 18,09, 18,13 p.C.) sehr nähern, so scheint es unzweifelhaft, dass einige der von ihm untersuchten Präparate noch nicht völlig rein, oder auch in Folge des Kochens mit Wasser ein wenig zersetzt waren.

Aller von mir dargestellte Leim enthält Schwefel.

II. Reactionen des Pflanzenleims.

a) *Verhalten des festen und trocknen Leims.*

Gelind erhitzt schmilzt die Masse, zersetzt sich aber bald unter starkem Aufschäumen, nach stärkerem Erhitzen mit Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle.

Concentrirte Salzsäure löst in der Wärme zu einer klaren Flüssigkeit von bläulicher Färbung mit deutlichem Schimmer von Braun.

In *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. erfolgt nach kurzem Kochen vollständige Lösung zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die sich nach dem Erkalten nur wenig trübt, mit Wasser vermischt aber gelbe Flocken abscheidet. Diese lösen sich, abfiltrirt von der gelben salpetersauren Flüssigkeit in KO mit bräunlich-gelbrother Farbe. Während der Auflösung in Salpetersäure bläht sich der Leim stark auf. Dämpfe von Untersalpetersäure bilden sich in nur geringer Menge.

Verdünnte *Phosphorsäure* wirkt in der Kälte langsam und kaum wahrnehmbar, löst aber beim Kochen zu einer trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten Leim scheinbar unverändert fallen lässt.

Weinsäure (kalt gesättigte Lösung) löst beim Kochen völlig klar; die Lösung ändert sich nicht durch Erkaltung.

Essigsäure löst unter allen Verhältnissen leicht und vollständig klar mit schwach gelblicher Färbung. Die Einwirkung der *Kleesäure* dagegen ist sehr unbedeutend.

Kali und *Natron* wirken selbst in sehr geringer Menge, *und sehr* verdünnt angewandt, leicht lösend, in der Kälte

ohne den Pflanzenleim zu verändern, in der Hitze unter Zersetzung. 1 Grm. trockner reiner Leim gab mit 22 C.C. Kalilauge, die 0,0438 Grm. KO enthielten, übergossen, innerhalb 12 Stunden ohne Erwärmung eine klare, stark gelb gefärbte Flüssigkeit von noch alkalischer Reaction; die Lösung zeigte mit Nitroprussidnatrium vermischt keine Reaction auf Schwefel, die aber nach kurzem Erhitzen derselben deutlich hervortrat, sehr schön nach Erhitzen mit überschüssiger reiner Kalilauge. Nach Uebersättigung mit Essigsäure fällt der Leim bei Zusatz von Ammoniak mit den ursprünglichen Eigenschaften.

Ammoniak löst weniger leicht als KO und NaO und niemals klar.

Kalk- und *Barytwasser* lösen merkliche Mengen von Leim auf und geben verdünnt, sowie in genügender Menge angewandt, klare Flüssigkeiten von etwas gelblicher Farbe.

In Salzlösungen, selbst wenn sie nur wenig Salz enthalten, ist, soweit ich beobachten konnte, der Leim schwerlöslich oder ganz unlöslich.

Frisch gefällter Leim wird von den angegebenen Lösungsmitteln viel schneller und leichter gelöst als getrockneter (durch absoluten Alkohol entwässert).

Mit dem Millon'schen Reagens giebt frisch gefällter Leim oder im Hydratzustande die bekannte schön rothe Färbung, getrocknete Stücke dagegen färben sich braunroth, welche Farbe beim Kochen in Folge von Zersetzung zum Theil verschwindet.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Zuckerlösung zeigt sich vorübergehend gelbe und rothe Färbung, bald aber, nach $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde, tritt das bekannte schöne Violett hervor*); die Lösung, welche in etwa 24 Stunden erfolgt, ist dunkelviolettroth gefärbt, wie auch Günsberg angiebt.

---

*) Günsberg giebt (dies. Journ. LXXXV, 227) den Verlauf dieser Reaction anders an: „Mit etc. — färbt sich der Körper nicht violett; allein der Körper löst sich in der SO_3 allmählich, und in dem Maasse, als er sich löst, färbt sich die Lösung anfangs rosenroth und nach vollständiger Lösung (welche etwa nach 24 Stunden erfolgt) dunkelviolettroth". — Ich habe in allen Versuchen die Reaction, wie oben angegeben, erhalten.

b) Reactionen der wässrigen, essigsauren, alkoholischen Lösu . und der Lösung in Kali.

In kaltem Wasser lösen sich nur sehr geringe Menge Pflanzenleim auf; doch giebt Gerbsäure noch eine imme hin bemerkenswerthe Fällung von weissen Flocken.

Basisch-essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, schw felsaures Zinkoxyd, salpetersaures Silberoxyd, verursache nur sehr schwache Trübung; in heisser gesättigter Lein lösung wird nur durch schwefelsaures Zinkoxyd eine stä kere Trübung hervorgebracht. Salpetersaures Quecksilbe oxydul trübt sehr stark und scheidet nach einiger Ruh unter Klärung der Flüssigkeit, weisse Flocken ab.

Die violblaue Färbung, welche beim Kochen von essi saurer Leimlösung nach Zusatz von wenig Kupfervitri und Kali sich bildet, ist bei kalt gesättigter Lösung i Wasser kaum wahrnehmbar, deutlich hervortretend b heiss gesättigter Solution.

Schwefelsaures Eisenoxyd mit Ammon vermischt b zur blutrothen Färbung giebt zu Leimflüssigkeit hinzug fügt beim Kochen die für thierischen Leim bezeichnend Reaction d. h. einen orangefarbigen bis bräunlichen Niede schlag, welcher sich zu einer etwas elastischen Masse zu sammensetzt.

Die Lösung in Kali giebt mit den meisten Metallsalz käsigflockige Niederschläge: Quecksilberchlorid fällt wei salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, flockig zusamme ballend; ähnlich fällen Bleiessig, Zinkvitriol, salpetersaur Silber; Platinchlorid, Kupfervitriol, Eisenchlorid geben fa bige Niederschläge (gelb — blau — gelbbräunlich); wäs rige und alkoholische Jodlösung fällen nicht, scheiden ab bräunliche Flocken ab, wenn noch wenig Jodkalium zug fügt wird.

Kohlensäure oder lösliche kohlensaure Salze, essigsaur Blei, Alaun, Ferrocyankalium, Kalksalze etc., trüben d Lösung, die sich indess unter Abscheidung unveränderte Leims nach einiger Zeit völlig klärt.

In essigsaurer Lösung bewirken die meisten der genan ten Metallsalze Abscheidung unveränderten Leims; na

Zufügung der Salzlösung erscheint sie milchig trübe, klärt sich aber nach längerem Stehen, indem sich der Leim klar und firnissartig absetzt. Quecksilberchlorid trübt gar nicht fällt aber nach Zusatz von KO weisse käsige Flocken. Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd, mit etwas Ammon vermischt, geben beim Kochen mit der Lösung die oben bezeichneten Niederschläge. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt sofort starke Fällung in weissen käsigen Flocken.

Bei alkoholischer Lösung, die nur wenig Alkohol enthielt, beobachtete ich Trübung nur durch Sublimat und Eisenchlorid, Fällung durch salpetersaures Quecksilberoxydul.

III. Zur Darstellung des Pflanzenleims.

Die Form dieser Substanz, in welcher sie dem thierischen Leim oder der Gelatine des Handels täuschend ähnlich erscheint, gewinnt man am besten, wenn man gesättigte alkoholische Lösung in flachen Gefässen, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; während des Trocknens löst sich die dünne Platte in Folge starker Zusammenziehung von selbst von der Unterlage los. Die Masse ist in nicht zu dicker Schicht klar und durchsichtig, etwas gelblich oder auch schmutzig-gelb gefärbt und sehr spröde.

IV. Cholesterin im Fett des Weizens.

In meinen ersten Mittheilungen über die Bestandtheile des Weizenklebers*) gedachte ich eines in *blättrigen Krystallen* auftretenden Fettes, das aus dem gelben öligen Fettgemisch sich ausscheidet und aus einer ätherischen Lösung bei sehr langsamer Verdunstung des Aethers einmal in 1½ Zoll langen sehr dünnen Krystallen von sehr geringer Masse erhalten wurde.

Es gelang, die Krystalle durch Filtriren und wiederholtes Auflösen der auf dem Filter zurückgebliebenen Masse in Aether und Auskrystallisiren bei langsamer Verdunstung

*) Dies. Journ. LXXXV, 212.

des Lösungsmittels zu isoliren und in reinem Zustande z
gewinnen.

Die Krystalle lösen sich leicht in Aether, schwierig
in absolutem Alkohol; wässriger Alkohol fällt aus der L
sung in Aether die Substanz in sehr kleinen blättrig
perlmutterglänzenden Krystallen, wogegen sie bei langsam
Verdunstung des Aethers in lose bedecktem Gefäss
ziemlich grossen dünnen Blättern, deren Winkel messb
scheinen, und die einzeln betrachtet klar und glänze
sind, in Masse weisslich und perlmutterglänzend, krystal
sirt erhalten wird.

Die Ausbeute aus etwa 15 Pfd. Weizenmehl betr
im Ganzen nrr einige Decigrammen, so dass es unmöglic
war, die Natur der Substanz genauer durch Analyse fe
zustellen.

Nachdem Bencke*) Cholesterin als Bestandtheil i
verschiedenen Pflanzenfetten aufgefunden, war es mir b
dem ausgezeichneten Aussehen der von mir erhalten
Substanz höchst wahrscheinlich, dass diese *Cholesterin* sei.

Ich prüfte sie mittelst der von H. Schiff für Chol
sterin angegebenen Reaction**); das Gemisch von 3 Vo
concentrirter SO_3 und 1 Vol. mässig verdünnten Eise
chlorids gab bei vorsichtigem Verdampfen *violette* bis *bla
Färbung*. Diess Verhalten, so wie das gegen NO_5 u
Ammon, gegen verdünnte SO_3 (nach Moleschott***) lass
keinen Zweifel, sofern die Reactionen charakteristisch sin
dass die Substanz *Cholesterin* sei.

Bei Behandlung mit SO_3 tritt schwach ein an Benzo
säure erinnernder stechender Geruch auf; möglicherwei
ist die Substanz eine der Verbindungen des Cholesterin
mit Benzoësäure, welche Berthelot künstlich darstellte†)
— ein *Cholesterid*.

Da mir nur sehr geringe Menge Substanz zur Ve
fügung steht, vermag ich nicht zu entscheiden, ob ein
Täuschung vorliegt oder nicht.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXII, 249.
**) Dies. Journ. LXXXII, 384.
***) Dies. Journ. LXIV, 405.
†) Dies. Journ. LXXVII, 3.

V. Trimethylamin aus Weizenbrand.

n Jahre 1857 hatte ich Gelegenheit, von einem stark
igen Weizenfelde, das den eigenthümlichen Fisch-
ı weit hin verbreitete, selbst so viel brandige Körner
nmeln, dass ich eine kleine Quantität Trimethylamin,
s ich als Ursache des Gestankes ansah, darstellen
. Ich destillirte mit Kalkmilch und liess das Flüch-
urch Salzsäure gehen; der unangenehme Fischgeruch
ıbei äusserst intensiv auf, und bei der grossen Flüch-
der Base wurde durch ClH, wie es schien, nicht
anze Menge derselben gebunden. Die Salzsäure
te ich, nach Zusatz von $PtCl_2$, vorsichtig bis nahe
ockne, versetzte dann mit absolutem Alkohol und
, wobei *Platinsalmiak* ungelöst blieb (der Pt-Gehalt
Rückstandes ergab sich nach einer Bestimmung zu
C., denn 0,752 Grm. gaben 0,332 Grm. Pt), die sonst
vorhandenen Salze aber sich lösten. Aus dieser Lö-
wurde nach vorsichtigem Zusatz kleiner Mengen
chlorid durch Verdampfen, Auflösen in wenig absolu-
Alkohol ein Platinsalzrückstand endlich erhalten, der
.C. Pt enthielt: 0,103 Grm., gaben 0,038 Pt = 36,9 p.C.
ie Formel $C_6H_9NPtCl_2$ verlangt 37,3 p.C. Pt.
u untersuchen, ob die Base Trimethylamin oder Pro-
in sei, habe ich damals unterlassen, da ich auf Grund
Untersuchungen von Hoffmann, Winkler ohne
res angenommen, dass sie Trimethylamin sei. Später
ich im Jahresbericht von Kopp, Liebig und Wöh-
854, p. 479 die Notiz, dass Walz im Brand des Wei-
des Spelzes und der Gerste Propylamin durch Des-
n mit Alkalien erhalten. Eine im Jahr 1861 ver-
Darstellung der Base aus allerdings nur kleinen
itäten brandiger Körner von starkem Geruch, lieferte
nig Material, als dass ich die Probe mit Jodmethyl
ausführen konnte. Propylamin ist indess nur in
en Fällen mit Sicherheit nachgewiesen worden.

XXIV.

Ueber die Verwandlung des Glycerins in Zucker ausserhalb des thierischen Organismus.

Von

Cand. med. **Perls** *).

(Aus d. Königsb. medic. Jahrb. Bd. III, p. 341.)

Im Archiv für holländ. Beitr. (Bd. III, Heft I, 1861) hat J. van Deen darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man durch eine verdünnte Glycerinlösung den galvanischen Strom gehen lässt, oder eine Lösung von 1 Theil NO_5 und 3 Theile Glycerin erwärmt, man eine Substanz erhält, die die chemischen Zuckerproben giebt, gährungs- und krystallisationsfähig ist. Er meint in dieser Substanz einen nicht depolarisirenden Zucker gefunden zu haben, der die von Lehmann (Handb. d. physiolog. Chem. 1859, p. 134) vermutheten Zwischenstufe $C_6H_6O_6$ zwischen Glycerin ($C_6H_8O_6$) und Glycerinsäure ($C_6H_6O_8$) entspricht. Die Bildung dieses Zuckers sollte über die Function der Leber einen wichtigen Aufschluss geben, und musste daher einer näheren Untersuchung würdig erscheinen. Verschiedenes in van Deen's Angaben erregte mir jedoch sogleich einige Zweifel

*) Ich veranlasste Herrn Perls im Anfange dieses Jahres die Angaben van Deen's zu prüfen und erhielt von ihm bereits im Juni ein Manuscript, welches die Resultate seiner Untersuchungen zusammenstellte. Der Druck desselben verzögerte sich leider, und so kam es, dass durch die seitdem publicirte Arbeit Dr. Huppert's die ganze Frage bereits ihre Erledigung fand, bevor Perls' Angaben mitgetheilt werden konnten. Da jedoch die letzteren Einzelnheiten geben, was wir in Huppert's Abhandlung vermissen, die Bestätigung aber der letzteren in ihren wesentlichen Punkten durch eine ganz selbstständige anderweitige Untersuchung bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wohl von Werth erscheint, so stehe ich nicht an auch jetzt noch die vorstehende Mittheilung zu veröffentlichen.

v. Wittich.

1) Die Beobachtung der Gährungsfähigkeit vor Allem beruht auf einem Irrthum. Lässt man nämlich jene Flüssigkeit mit Hefe an einem warmen Orte stehen, so entwickelt sich allerdings eine nicht unbeträchtliche Menge Gas, aber selbst nach 14 Tagen noch besitzt sie eine nicht geringere Reductionsfähigkeit, wenn man Kali und Kupfervitriol hinzusetzt als am Anfang. Die reducirende Substanz geht also nicht in Gährung über; die Gasentwickelung stammt erstens von dem hinzugesetzten Fermente, zweitens aber und hauptsächlich von dem noch nicht oxydirten Glycerin selbst, das bekanntlich, mit Hefe gemischt, unter Gasentwickelung in Metacetonsäure übergeht

$(C_6H_8O_6 = C_6H_6O_4$ (Propionsäure) $+ 2.HO)$.

2) Auf die Bereitung des vermeintlichen Zuckers durch Vermischung mit Salpetersäure kommt van Deen durch folgenden Schluss:

Debus (Philos. Magaz. Vol. XV. Nr. 99. p. 196 und dies. Journ. LXXV, 299) und Sokolof (*Bullet. de St. Petersbourg No. IV.* 384 und dies. Journ. LXXV, 302) haben aus einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Salpetersäure die höhere Oxydationsstufe (Glycerinsäure) erhalten, die niedrigere (Zucker) wird daher erhalten werden, wenn man etwa 3 Theile Glycerin mit 1 Theil Salpetersäure mischt. Dieser Schluss bewährt sich aber in praxi als vollständig falsch; denn beide Mischungen reduciren gleichmässig stark Metalle.

3) Dieser letztere Umstand führte mich auf den Gedanken, dass die Glycerinsäure selbst die *Materia peccans* sei. Van Deen hat diesen Gedanken dadurch zurückzuweisen gesucht, dass seine Substanz schon in der Kälte reducirt, die Glycerinsäure dagegen nach Warren de la Rue und Hugo Müller erst beim Kochen Kupferoxydul ausscheidet. Hätte van Deen zur Controle sich die Glycerinsäure dargestellt, so hätte er gefunden, dass bei unreiner Darstellung dieselbe auch oft schon in der Kälte reducirt; bei reiner dagegen, d. h. gehörigem Umkrystallisiren des glycerinsauren Kalkes, aus welchem Salze man eben die Säure erhält, *dieselbe gar nicht reducirt.*

4) Van Deen behauptet, seine Substanz sei krystallisationsfähig, die Krystalle aber reduciren nicht in der Kälte, *ebenso wie Traubenzucker nicht in der Kälte reducirt, wenn er nicht in gehöriger Menge vorhanden sei!* Diess ist ein zu arger Widerspruch. Die Krystalle werden erhalten, wenn man ein Gemenge jener Substanz mit Alkohol längere Zeit stehen lässt. Diese Krystalle reduciren aber gar nicht mehr, wenn man sie ordentlich umkrystallisirt, und haben, unter dem Mikroskop, die Form des — in Alkohol unlöslichen — glycerinsauren Kalkes. Van Deen scheint die beim Auflösen jener Substanz in Alkohol sogleich entstehende Trübung von glycerinsaurem Kalk abfiltrirt zu haben; wenn er aber damit das Salz vollständig entfernt zu haben glaubt so ist das ein Irrthum.

5) Destillirt man jene Substanz, so geht alle reducirende Masse in die Vorlage über.

Diese Resultate meiner in der ersten Hälfte vorigen Jahres im Königsberger physiolog. Laboratorium angestellten Versuche, fand ich durch die jüngst, im 4. Hefte des Archivs für Heilkunde (3. Jahrgang), erschienene Arbeit von Dr. Huppert in Leipzig im Allgemeinen vollständig bestätigt. Ich fand auch wie er, dass die fragliche Substanz nicht nur Kupfer-, sondern auch Silber- und Goldsalze reducirt, und allerdings, wie van Deen vermuthete ein Aldehyd ist, ohne aber als Zucker — zumal Traubenzucker — gelten zu können.

Ich habe diese Beobachtungen sowohl an dem elektrolytisch behandelten Glycerin gemacht, als an dem mit Salpetersäure erwärmten. Was die Elektrolyse betrifft, so wird durch dieselbe nicht das Glycerin selbst zersetzt, sondern nur das mit demselben vermischte und zur Operation in bestimmter Menge (wenigstens $\frac{1}{4}$ der Mischung, am besten $\frac{1}{2}$, nicht wie van Deen angiebt $\frac{98}{100}$) nothwendige Wasser und der Sauerstoff in *statu nascente* oxydirt das Glycerin Dem entsprechend fand ich auch stets, wenn ich die beiden Pole durch eine wasserdichte, mit Collodium bestrichene Thonplatte, oder ein mit Collodium bestrichenes Amnionhäutchen trennte, dass die reducirende Substanz sich nur

in der Hälfte der Flüssigkeit vorfand, in welche die positive Elektrode tauchte.

Es entsteht somit bei der Oxydation des Glycerins neben der Glycerinsäure ein flüchtiges Aldehyd, das als solches Metalloxyde reducirt. Was die Pettenkofer'sche Probe anbetrifft, so giebt dieselbe in diesem Falle so undeutliche Resultate, dass sie nicht als Charakteristicum für Zucker gelten kann.

Am Schlusse des Jahres 1861 hat von Gorup-Besanez in den Ann. d. Chem. u. Pharm. einen Aufsatz „über die Verwandlung des Mannits durch Platinmohr" veröffentlicht (d. J. LXXXIV, 462), in welchem er angiebt, dass bei dieser Verwandlung neben der Mannitsäure sich noch ein eigenthümlicher Zucker „Mannitose" bildet, der alkalische Kupferoxydlösung in der Kälte reducirt, Gallensäuren bei Gegenwart von Schwefelsäure roth färbt, gährungsfähig ist, aber optisch keine Wirkungen zeigt, auch nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Wie die starke Analogie zwischen Glycerin und Mannit mich anfangs hierin einen Beleg für van Deen's Ansicht sehen liess, so bestärkt dieselbe mich jetzt in der Vermuthung, dass es mit diesem Mannitzucker ebenso sich verhält, wie mit dem vermeintlichen Glycerinzucker; und wenn auch die Autorität eines Chemikers wie Gorup-Besanez solche Vermuthungen nicht auftauchen lassen sollte, so behalte ich es mir doch vor, in der nächsten Zeit entsprechende Versuche darüber anzustellen.

Nachschrift.

In Bezug auf die angebliche Zuckerbildung aus Glycerin habe ich ebenfalls eine Reihe Versuche angestellt, in denen Glycerin jedoch nur der Elektrolyse unterworfen wurde. Der betäubende Geruch, der bei der Zerlegung des mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Glycerins mittelst sechs kleiner Grove'scher Elemente entsteht, ähnelt dem des Aldehyd, zuweilen dem des Aethers im Leidenfrost'schen Tropfen, aber auch dem des Acrols. Ich suchte mich zunächst darüber zu vergewissern, ob Acrol,

rein und frisch dargestellt, die alkalische Kupferoxydlösu
reducire. Diess geschieht in der That in gelinder Wär
aber nicht so rapid als durch die elektrolysirte Glycer
flüssigkeit. Beide stimmen übrigens in ihrem Verhal
gegen ammoniakalische Silbersalzlösung überein.

Die reducirende Kraft der 12 Stunden elektrolysir
Glycerinlösung ist so gross, dass die Kupferlösung theilw
selbst zu Metall reducirt wird. Eben so fällt sie aus dem
Natronlauge vermischten Goldchlorid sofort Gold, schwäc
wirkt sie auf Platinchlorid und auf Quecksilberchlorid
ducirend.

Trotz der Aehnlichkeit des Acrols in Bezug auf se
reducirende Wirkung und seinen Geruch scheint es d
zweifelhaft, ob auf seine Rechnung allein die reduciren
Eigenschaften der elektrolysirten Glycerinlösung zu set
sind. Denn diese letztere, welche während zweier Mon
mittelst vier Meidinger'scher Elemente gewonnen w
behielt Tage lang ihren Geruch nach Acrol bei, gab
der Destillation im Wasserbade ein Destillat, welc
Kupfersalz reducirte, und hinterliess einen Rückstand,
ebenfalls noch reducirte.

Es mag daher der dem Acrol ähnlich riechende S
— sei er Acrol oder ein aldehydähnlicher Körper
seinen Antheil an jener Reduction haben; jedenfalls
auch eine nicht flüchtige reducirende Verbindung v
handen.

Ich versuchte dieselbe zu isoliren dadurch, dass
die elektrolysirte Glycerinflüssigkeit mit kohlensaurem
ryt absättigte. Aber vergeblich. Das neutrale Filtrat
ferte eine syrupsdicke, geschmacklose Masse, die n
langem Stehen über Schwefelsäure sich nicht verände
und bei Zusatz von Alkohol ein weisses amorphes Ba
salz fallen liess, welches keine reducirenden Eigenscha
mehr besass. Werthe

XXV.

꞉r die Zusammensetzung des amorphen ‹rschlages von harnsauren Salzen im gesunden Urin.

Von

Bence Jones.

(Journ. of the Chem. Soc. XV, 201.)

s erschien mir lange schon wünschenswerth, dass die :mensetzung des Bodensatzes, der sich aus gesundem ›eim Erkalten bildet, von Neuem untersucht werden :. Sehr wenige Analysen dieser Substanz sind ver- icht worden, grosse Meinungsverschiedenheit über ihre .mensetzung existirt noch jetzt, und eine klarere niss über diesen Punkt könnte zu irgend einem prak- ı Resultat führen.

a England hat man auf die Autorität Prout's diesen gen Bodensatz als harnsaures Ammoniumoxyd ange- .; vor vielen Jahren zeigte ich, dass er harnsaures ›niumoxyd sein könnte, welches durch die Gegenwart Chlornatrium in seiner Form verändert wäre. In chland hat man auf die Autorität von Heintz die- odensatz als harnsaures Natron angesehen; aber ob- Heintz zeigt, dass harnsaures Natron ebenso wie ures Ammoniumoxyd, wenn es sich aus einer Lösung hlornatrium oder Chlorammonium abscheidet, ein kör- statt des gewöhnlichen krystallinischen Aussehens t, und dass der amorphe Niederschlag daher modificir- rnsaures Natron sein dürfte, giebt er doch Analysen, e beweisen, dass der gewöhnliche Niederschlag eine complicirtere Zusammensetzung besitzt. In zwanzig iedenen Untersuchungen fand er immer Ammoniak wärtig. Natron wurde immer gefunden und Kali, rde, Magnesia wurden nachgewiesen. Der Aschen- ; variirte von 2,98 bis 8,02 p.C. Er sagt, dass der ısatz aus harnsaurem Ammoniumoxyd, harnsaurem n, harnsaurer Kalkerde und seltener auch aus harn-

saurem Kali und harnsaurer Magnesia besteht (Müller's Archiv für Anatomie, 1845, p. 246).

Scherer giebt (in Constatt's Jahresber. für 1849) vier Analysen, obgleich die Analyse 1 und 4 als dieselben erscheinen. Er beweist auch, dass der körnige Absatz ein zusammengesetztes Gemenge ist und dass der Betrag jeder der verschiedenen Basen und die Summe aller Basen sehr variabel ist.

Die Zahlen, die er erhielt, waren folgende:

Harnsäure	82,89	80,02	81,31	82,89
Ammoniak	2,23	8,29	7,09	2,23
Kali	2,04	1,38	2,80	2,04
Natron	0,55	2,05	0,17	0,55
Kalkerde	0,56	0,34	0,26	0,55
Phosphorsaurer Kalk	0,37	2,72	0,51	
Oxalsaurer Kalk	0,33			
Färbende Substanz und Verlust	11,03	5,20	7,86	11,74

Der Absatz aus gesundem Urin wurde folgender Prüfung unterworfen:

Qualitative Bestimmung. Ich liess den Niederschlag sich absetzen. Der klare Urin wurde abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht uud mit verdünntem Alkohol gewaschen. Als der Niederschlag gut ausgewaschen war, wurde er in einem Uhrglas bei Lufttemperatur getrocknet. Wenn irgend welche Harnsäurekrystalle durch das Mikroskop entdeckt wurden, wurde der Bodensatz nicht zur Analyse verwandt. Krystalle von oxalsaurem Kalk wurden fast immer gefunden. Nachdem eine hinreichende Menge des Niederschlags gesammelt worden war, wurde

1) ein Theil geglüht und hinterliess eine stark alkalische Asche.

2) Ein anderer Theil wurde in Wasser aufgelöst und gekocht; ein ziemlicher Antheil blieb ungelöst. Der unlösliche Antheil erwies sich als Harnsäure. Die wässrige Lösung gab beim Erkalten einen amorphen Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und gewaschen, ein Theil wurde geglüht und hinterliess eine stark alkalische Asche; ein anderer Theil, in Wasser aufgelöst, wurde mit Salzsäure versetzt, welche eine Abscheidung von Harnsäure bewirkte.

3) Eine dritte Portion wurde auch mit Wasser gekocht; die Harnsäure durch Filtration getrennt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft; Ammoniak war deutlich im Rückstand wahrnehmbar.

Daher scheint es, dass dieser amorphe Bodensatz durch Kochen mit Wasser zersetzt wird, indem er Harnsäure absetzt, und dass er fixes und flüchtiges Alkali enthält.

Quantitative Bestimmungen wurden gemacht, um den Betrag von fixem und flüchtigem Alkali zu ermitteln und zu prüfen, ob der Betrag von Harnsäure hinreichend oder mehr als hinreichend wäre, um saure harnsaure Salze zu bilden.

Als eine hinlängliche Menge Substanz gesammelt war, wurde sie durch Essigsäure zersetzt. Die klare Lösung wurde von der Harnsäure und dem oxalsauren Kalk abfiltrirt. Um den oxalsauren Kalk aufzulösen, wurde die Harnsäure mit Salzsäure behandelt, in Kali aufgelöst, mit Salzsäure niedergeschlagen, filtrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die klare essigsaure Lösung wurde mit Salzsäure vermischt und nach vierundzwanzigstündigem Stehen filtrirt, um die färbende Substanz zu sondern; hierauf wurde die Flüssigkeit möglichst concentrirt und mit einer Lösung von Platinchlorid und einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether versetzt. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und zur Rothgluth erhitzt; das zurückbleibende Platin wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt und das Gewicht des Platins dann bestimmt.

Die salzsaure Lösung, welche von dem Platin abfiltrirt worden, wurde verdampft und das Kali durch Platinchlorid niedergeschlagen, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und zur Rothgluht erhitzt; der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt und das Platin hierauf bestimmt. Diess gab den Betrag an Kali und durch Subtraction dieses von dem vorher gefundenen Platin, gab die Differenz den Betrag an Ammoniak. In der analysirten Substanz konnte kein Kalk gefunden werden.

Die von dem ersten Platinniederschlag abfiltrirte Fl
sigkeit wurde verdunstet und der Rückstand bei gelin
Temperatur geglüht, dann wurde er mit Salzsäure geko
die Lösung durch ein Paar Tropfen Schwefelsäure zerse
zur Trockne verdampft, zur Rothgluht erhitzt und gewog
Aus dem Betrag von schwefelsaurem Natron wurde
Natron berechnet. Die verschiedenen Theile von amorph
Niederschlägen, welche für die erste Analyse gebrau
wurden, wurden bei Lufttemperatur getrocknet.

1. Analyse.

Harnsäure	15,24	Grs.
Platin des ersten Niederschlags	2,53	„
„ „ zweiten „	1,20	„
Daher Kalium	0,51	„
„ Ammonium	0,22	„
Das Gewicht des schwefels. Natrons war	0,56	„
Also Natrium	0,18	„

Daher enthielt der Bodensatz:

Kalium	0,51
Natrium	0,18
Ammonium	0,22
Harnsäure	15,24

2. Analyse.

Um jeden Verlust von Ammoniak beim Trocknen
vermeiden, wurde der feuchte Bodensatz mit verdünn
Essigsäure vermischt, sobald er mit Alkohol gewasc
worden war.

Harnsäure	21,92	Grs.
Platin des ersten Niederschlags	7,02	„
„ „ zweiten „	2,28	„
Daher Kalium	0,91	„
„ Ammonium	0,81	„
Gewicht des schwefelsauren Natrons	1,34	„
Also Natrium	0,43	„

Daher enthielt der Bodensatz:

Kalium	0,91
Natrium	0,43
Ammonium	0,81
Harnsäure	21,92

3. Analyse.

Der nicht getrocknete Bodenabsatz wurde gleich nach dem Waschen mit Salzsäure vermischt.

Der Bodensatz enthielt:

Kalium	0,856
Natrium	0,273
Ammonium	0,203
Harnsäure	15,56

Zusammengestellt in 100 Theilen:

	I. Analyse.	II.	III.
Harnsäure	94,36	91,06	92,11
Kalium	3,15	3,78	5,06
Natrium	1,11	1,87	1,20
Ammonium	1,36	3,36	1,61

Wenn der Betrag von Harnsäure, welche erforderlich ist, um mit den Basen saure Verbindungen zu geben, von dem Totalbetrag der Harnsäure, welche Scherer in dem Bodensatz fand, und derjenigen, welche in meinem Laboratorium gefunden ist, abgezogen wird, so ergiebt es sich, dass weit mehr Harnsäure gegenwärtig ist, als zur Bildung von sauren harnsauren Salzen erforderlich ist. So ist in Scherer's Analysen das Verhältniss gebundener Harnsäure zu freier wie 1 : 1,1 und in meinen Analysen wie 1 : 1. (Es folgen im Original die detailirten Rechnungen.)

Es folgt ganz klar aus diesen Analysen, dass Gemische von verschiedenem Betrag an harnsauren Salzen und Harnsäure den amorphen Bodensatz des Urin bilden. Dass der amorphe Niederschlag sich oft in seinen Reactionen von einer Mischung saurer harnsaurer Salzen unterscheidet, ist schon vor langer Zeit durch die Experimente Lehmann's und Berzelius' bewiesen.

Im 9. Bande seines Lehrbuches, 1840, p. 418—419, sagt Berzelius, als er von dem gewöhnlichen Bodensatz spricht: „Wenn der Urin, nachdem er dick geworden ist, filtrirt wird und der Bodensatz auf dem Filter gewaschen wird und man Wasser auf demselben stehen lässt, können oft Krystalle in einigen Stunden gefunden werden.“ In dem 2. Bande seines Lehrbuches, 1853, p. 355—356, sagt Lehmann von dem nämlichen Bodensatz, wenn er filtrirt ist: „Wenn wir den Niederschlag auf dem Filter direct prüfen,

oder wenn wir, nachdem er behufs der Auflösung
heissem Wasser behandelt worden ist, versuchen, d
durch das Filter gehen zu lassen, wird eine Menge
den schönsten Harnsäurekrystallen gefunden werden, w
rend in einem anderen Theile des nämlichen Bodenabsa
welcher nicht filtrirt worden ist, nicht eine Spur eines K
talles entdeckt werden kann." Obgleich bei diesem
periment eine grosse Menge von krystallinischer Harnsä
frei von Natron auf dem Filter zurückblieb, hatte doch
Flüssigkeit, welche durch das Filter ging, nicht eine a
lische Reaction. Lehmann schrieb dieses Freiwerden
Harnsäure einer Umwandlung zu, welche durch die
bende Substanz bewirkt werden sollte und Berzelius
trachtete die Krystalle als harnsaures Ammoniumoxyd,
ches durch die Wirkung des Schleims des Urin gebi
werden sollte; die folgenden Experimente jedoch wei
zeigen, dass die färbende Substanz und der Schleim ni
mit dieser Reaction zu schaffen haben.

Ueber die Zersetzung des gewöhnlichen amorphen Bodensatzes d seine Waschung mit Wasser.

1. Experiment. In der Nacht gelassener Urin
einen Bodensatz, in dem einige Harnsäurekrystalle gefur
wurden. Dieser wurde auf ein Filter gebracht und ein
mit Wasser gewaschen, worauf dann Mengen von H
säurekrystallen von etwas verschiedener Form gefu
wurden, untermischt mit denjenigen Krystallen, die
vor der Filtration des Bodensatzes vorgefunden hatten.

2. Experiment. In der Nacht gelassener Urin
einen Bodensatz, welcher keine Harnsäurekrystalle enth
dieser wurde filtrirt und mit kaltem Wasser gewasc
worauf Harnsäurekrystalle gefunden wurden.

3. Experiment. Ein anderer Bodensatz ent
auch keine Krystalle. Er wurde filtrirt und blieb
Tage auf dem Filter ungewaschen; nicht *ein* Krystall ko
hierauf gefunden werden. Als er darauf mit Wasser
waschen wurde, zeigten sich unmittelbar Krystalle.

4. Experiment. Ein anderer unkrystallisirter Bo
satz wurde filtrirt und unter dem Mikroskop geprüft: r

schen, worauf unmittelbar Krystalle von Harnsäure unter dem Mikroskop wahrnehmen liessen.

5. Experiment. Mit einem anderen Bodensatz wurde Experiment mit genau demselben Erfolge wiederholt.

6. Experiment. Ein anderer Bodensatz wurde in Theile getheilt und beide filtrirt. Der Bodensatz auf einen Filter wurde mit Urin gewaschen, und keine säurekrystalle konnten gefunden werden; der Boden- auf dem zweiten Filter wurde mit Kochsalzlösung ge- ben, wo dann Harnsäurekrystalle auf dem Filter gefun- wurden.

7. Experiment. Ein anderer Bodensatz, welcher Wasser gewaschen Harnsäurekrystalle zeigte, wurde einer schwach sauren Lösung von phosphorsaurem Na- gewaschen, wobei keine Harnsäure auf dem Filter ge- n wurde; als aber das Sediment mit einer Lösung von m sauren phosphorsauren Natron gewaschen wurde, ienen Harnsäurekrystalle. In anderen Experimenten ler Niederschlag, häufig mit kaltem Wasser gewaschen, aus keine Harnsäurekrystalle. Auch heisses Wasser kte häufig nur eine Auflösung der harnsauren Ver- ngen und bewirkte, dass der ganze Bodensatz durch

durch Sieden mit Wasser nicht auflöste und dieser bestand aus Harnsäurekrystallen.

Hierauf wurden folgende quantitative Analysen des löslichen Theiles des Bodensatzes gemacht:

4. Analyse des amorphen Bodensatzes.

Eine grosse Menge des Bodensatzes wurde in verdünntem Alkohol gesammelt und durch 5 Minuten langes Kochen in überschüssigem Wasser zersetzt; nach vollständigem Erkalten wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand wiederum zweimal in Wasser gekocht. Die abgeschiedene Harnsäure wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt, um jede Spur oxalsauren oder phosphorsauren Kalkes zu entfernen. Hierauf wurde sie getrocknet, und wog 24,30 Grs. Die von der Harnsäure abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure vermischt; die Harnsäure wurde 24 Stunden später getrennt und getrocknet: sie wog 11,87 Grs.

Das Platin vom ersten Niederschlag, welcher das Chlorkaliumplatinchlorid und Chlorammoniumplatinchlorid enthielt, betrug

= 6,70 Grs. Platin.

Das Platin vom zweiten Niederschlag, das Chlorkaliumplatinchlorid enthaltend, betrug

3,20 Grs. = 1,27 Kalium.

Die Differenz 6,70 — 3,20 = 3,50 giebt den Betrag des dem Platinsalmiak entsprechenden Platins, also

= 0,63 Ammonium.

Das Gewicht des schwefelsauren Natrons = 1,13 = 0,36 Natrium.

Daher enthielt der Bodensatz nach dem Kochen mit Wasser

Kalium 1,27 Grs., welche zur Bildung des sauren harnsauren Salzes erfordern	5,41 Grs. Harnsäure.
Natrium 0,36 Grs., welche zur Bildung des sauren harnsauren Salzes erfordern	2,61 „ „
Ammonium 0,63 Grs., welche zur Bildung des sauren harnsauren Salzes erfordern	5,84 „ „
Gefund. Harnsäure = 11,87 Grs.	13,86 Grs. Harnsäure.

5. Analyse des amorphen Sediments.

Jeder besondere Betrag an Bodensatz, wie er gesammelt war, wurde mit Wasser gekocht und die niedergeschlagene Harnsäure gesammelt.

Die durch Kochen frei gemachte Harnsäure betrug
16,73 Grs.

Die von der Harnsäure abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gemischt, die Harnsäure 24 Stunden später abgeschieden, getrocknet und gewogen; sie wog 11,37 Grs.

Das Platin des ersten Niederschlages (Ammonium und Kalium) wog 6,93.

Das Platin des zweiten Niederschlages (Kalium)
= 2,40 Grs.
= 0,95 Kalium.

Die Differenz 6,03 — 2,40 = 3,63 giebt das dem Platinsalmiak entsprechende Platin, also = 0,66 Ammonium.

Das Gewicht des schwefels. Natrons = 293 = 0,30 Na.

Daher enthielt das Sediment nach dem Kochen mit Wasser:

Kalium 0,95 Grs. erfordern zur Bildung saurer harnsaurer Verbindung	4,05 Harnsäure.
Natrium 0,30 Grs. erfordern zur Bildung saurer harnsaurer Verbindung	2,17 „
Ammonium 0,66 Grs. erfordern zur Bildung saurer harnsaurer Verbindung	6,12
Harnsäure 11,37.	12,34

Aus diesen Experimenten ist ersichtlich, dass die amorphen Urinbodensätze oft weit mehr Harnsäure enthalten, als erforderlich ist, um saure Salze zu bilden, und dass dieser Ueberschuss von Harnsäure in so schwacher Verbindung von den sauren harnsauren Salzen gehalten wird, dass kaltes Wasser die Krystalle von Harnsäure frei macht. Da keine Verbindung dieser Art vorher bekannt war, so machte ich den Versuch, ein künstliches Sediment von harnsauren Salzen zu bilden, welches mit kaltem Wasser gewaschen oder mit heissem gekocht in freie Harnsäure und saure harnsaure Salze sich zersetzen würde.

Ueber die künstliche Bildung von harnsauren Verbindungen, welc durch Waschung mit Wasser zersetzt werden.

Natrium-Verbindung. Harnsäure wurde in einer heiss Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron aufgelös Als die Flüssigkeit kalt wurde, bemerkte ich in der Reg einen amorphen Niederschlag. Wenn dieser auf ein Filt gebracht und mehrere Male mit Wasser gewaschen wurd zeigten sich Harnsäurekrystalle.

Unreine Harnsäure aus Urin wurde in Natronlauge au gelöst und verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reactio hinzugefügt. Beim Stehen bildete sich ein Niederschla welcher kein Harnsäurepräcipitat enthielt; als derselbe abe auf einem Filter gewaschen wurde, machte sich eine Meng Harnsäurekrystalle bemerkbar.

Liebig's künstlicher Urin (gebildet durch Auflös von Harnsäure in einer Lösung von phosphorsaurem Natro und Zusatz von Hippursäure) wurde dargestellt; nach meh stündigem Stehen schlug sich ein amorphes Sediment ni der, welches einige Hippursäurekrystalle enthielt; aber di körnige Substanz glich durchaus nicht dem Niederschl aus dem Urin. Sie wurde durch Waschen mit Wasser nic zersetzt; aber mit Wasser gekocht und erkalten gelasse wurden einige Krystalle von Harnsäure bemerkt. Bei ein verschiedenen Betrag an Hippursäure wurde ein verschi denes Resultat erlangt. Das Sediment kann sein: n Harnsäure; oder: ein durch Waschen mit kaltem Was zersetzbares Sediment; oder drittens ein Sediment, welch weder durch Waschen noch Kochen mit Wasser zersetzt wir

Reine Harnsäure wurde in Natronlauge gelöst und Ess säure bis zur schwach sauren Reaction zur verdünnten Lö sung hinzugefügt. Ein Theil des gebildeten Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewasche augenblicklich veränderte sich der vorher amorphe Nied schlag in eine Masse von Krystallen. Der übrige Theil de Niederschlages wurde auf ein Filter gebracht und m Methylalkohol ohne sichtbaren Erfolg gewaschen. Hiera wurde er mit Wasser gewaschen und wandelte sich augen

von freier Harnsäure enthielt; aber als er auf ein Fil-
ebracht und mit Wasser, bisweilen nur ein oder meh-
Male, gewaschen wurde, wurden Harnsäurekrystalle
em Filter gefunden.

Der Niederschlag blieb auf dem Filter vor seiner Wa-
g mit Wasser 24 Stunden liegen, und keine Harn-
konnte gefunden werden; er wurde darauf mit Alko-
ewaschen und noch erschien keine Harnsäure; sobald
er mit Wasser gewaschen wurde, wurde die Harnsäure
iblicklich gefunden.

Als anstatt der Essigsäure Phosphorsäure angewandt
e, wurde das nämliche Factum bemerkt.

Ein Theil des Niederschlages, welcher mit Alkohol ge-
hen worden war, wurde in viel siedendem Wasser auf-
st. Beim Erkalten sonderten sich Krystalle von Harn-
e ab. Die Krystalle geprüft zeigten keine Spur von
Es wurden ferner zwei Theile des amorphen Nieder-
ges genommen; ein Theil wurde mit frischem Urin
chen; dieser gab keine Harnsäurekrystalle; der an-
Theil wurde mit einer wässrigen Kochsalzlösung ge-
ien, worauf Harnsäurekrystalle gefunden wurden. Bei
nwendung einer essigsauren Kalilösung konnten keine
säurekrystalle gefunden werden, ebensowenig, als eine
schwach saure Lösung von phosphorsaurem Natron

scheidende Harnsäure wurde durch Filtration nach 24 Stunden abgesondert und gewogen. Sie betrug = 11,51 Grs.

Diese Harnsäure enthielt nicht eine Spur Kali.

Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingeengt, nach 24 Stunden filtrirt und die geringe Quantität ausgeschiedenes Sediment beseitigt. Die klare Flüssigkeit wurde dann noch mehr eingeengt und beim Erkalten, nach 24 Stunden, ein Sediment erhalten, welches analysirt wurde.

Das Sediment wurde im Vacuo getrocknet, und zwar wurden 11,43 Grs. Substanz genommen.

Das Gewicht der Harnsäure war 9,14 Grs., des schwefelsauren Kali 4,70 = 2,11 Grs. Kalium.

9,14 Grs. Harnsäure erfordern, um saures harnsaures Kali zu bilden, 2,14 Kalium.

	Gef.	Ber.
Harnsäure	79,44	80,99
Kalium	18,46	19,01

2. Analyse. Eine zweite Quantität von dem durch Wasser zersetzbaren Sediment wurde dargestellt und wie vorher mit Wasser gekocht. Die niedergeschlagene Harnsäure wurde nach 24 Stunden abgesondert und im Vacuo getrocknet: sie wog 6,66 Grs.

Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingeengt und nach 24 Stunden filtrirt; das Gewicht der Harnsäure und des harnsauren Kalis betrug nur 0,16 Grs. Die klare Flüssigkeit wurde hierauf möglichst eingeengt und gab einen Niederschlag, welcher nach 24stündigem Stehen filtrirt wurde: er wog 7,75 Grs.; hiervon wurden 7,43 Grs. in Wasser gelöst und Salzsäure wie zuvor zugefügt; die Harnsäure wog 5,93 Grs.

Die von der Harnsäure filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, nachdem ihr einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt waren.

Das schwefelsaure Kali wog 2,99 Grs. = 1,34 Grs. Kalium. 5,93 Harnsäure erfordern, um saures harnsaures Kali zu bilden, 1,39 Kalium.

	Gef.	Ber.
Harnsäure	79,27	80,99
Kalium	18,03	19,01

Das zersetzbare Sediment besteht daher aus einer Verbindung von Harnsäure mit saurem harnsauren Kali.

Im 1. Versuch betrug die in Freiheit gesetzte Harnsäure 11,59 Grs., die gebundene Harnsäure 5,93 Grs.; im zweiten Versuch:

Freie Harnsäure	6,66	Grs.
Gebundene Harnsäure	5,93	„

Wenn daher Essigsäure auf 2 Aeq. saures harnsaures Kali wirkt, kann die folgende Gleichung das Resultat darstellen:

$$C_{10}{}^{H_3}_{K}N_4O_6 + C_{10}{}^{H_3}_{K}N_4O_6 + C_4H_4O_4 =$$

$$= \left(C_{10}H_4N_4O_6 \,.\, C_{10}{}^{H_3}_{K}N_4O_6\right) + C_4{}^{H_3}_{K}O_4.$$

Es scheint nach diesen Experimenten, dass ein künstlicher, körniger Niederschlag, welcher durch Waschen mit kaltem Wasser oder durch Kochen damit in Harnsäure und saures harnsaures Kali zersetzt wird, gebildet werden kann. Diese körnige Substanz kann als ähnlich dem vierfach-oxalsauren Kali betrachtet werden, welches letztere sich von dem sauren oxalsauren Kali durch den doppelten Betrag an Oxalsäure unterscheidet. Nach dieser Nomenclatur kann die fragliche Substanz ein vierfach-harnsaures Kali genannt werden.

Es bleibt nur noch übrig, zu zeigen, woher die Angaben Prout's und Heintz's über die fragliche Verbindung entstanden sind.

Dr. Prout entdeckte den harnsauren Ammoniak-Blasenstein; dieser wies darauf hin, dass harnsaures Ammoniumoxyd wenigstens gelegentlich im Urin existirte; und in allen Fällen, wenn harnsaure Salze Steine bilden, *ist es wahrscheinlich, dass der Urin so nahe alkalisch ist, dass Ammoniak gegenwärtig zu sein pflegt;* wenn man daher Steine prüft und diese enthalten harnsaure Salze, so ist auf harnsaures Ammoniumoxyd als Hauptbestandtheil wahrscheinlich immer zu rechnen. Eine Anzahl von Harnsteinen, welche harnsaure Salze enthielten, wurde mir zur Prüfung aus dem St. George's-Hospital geliehen und durch die Güte Herrn Stanley's auch aus dem Museum des St. Bartholomäus-

Hospital. Ein Theil wurde von jedem abgeschabt und so hinlängliche Substanz zur Analyse erhalten; diese wurde fein pulverisirt und mit Wasser gekocht; oxalsaurer und phosphorsaurer Kalk blieben ungelöst, aber keine Harnsäure. Die durch Filtration gesonderte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure vermischt und die Harnsäure, welche nach 24 Stunden sich abgeschieden hatte, getrocknet; sie wog 13,34 Grs. Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit gab eingeengt bis zu einem kleinen Volumen nur eine geringe Quantität von Harnsäure als Niederschlag; derselbe wog getrocknet nur 0,93 Grs.

Das Kali, Ammoniumoxyd und Natron wurden wie vorher bestimmt.

Das Platin vom ersten Niederschlag
= 7,89 Grs.

Das Platin vom zweiten Niederschlag (Kali)
= 0,61 Grs.
= 0,24 „ Kalium.

Die Differenz 7,89 — 0,61 = 7,28 giebt das dem Platinsalmiak entsprechende Platin = 1,32 Ammonium.

Gewicht des schwefelsauren Natron
= 0,49 Grs. = 0,16 Natrium.

Daher enthielten die Harnsteine

Kalium 0,24 erfordern zur Bildung des sauren harnsauren Salzes	1,03	Harnsäure.
Natrium 0,16 erfordern zur Bildung des sauren harnsauren Salzes	1,16	„
Ammonium 1,32 erfordern zur Bildung des sauren harnsauren Salzes	12,24	„
Harnsäure 14,27 = 13,34 + 0,93.	14,43	Harnsäure.

Die Steine bestanden daher hauptsächlich aus saurem harnsauren Ammoniumoxyd, und aus der Analyse solcher Steine schloss Dr. Prout wahrscheinlich, dass der Bodensatz des Urins aus der nämlichen Substanz bestehe.

Worauf die Angabe Heintz's beruht, ist nicht leicht zu verstehen; denn er sagt in dem auch von mir angeführten Aufsatz ausdrücklich:

„Der Niederschlag ist eine Mischung von verschiedenen sauren harnsauren Salzen, die durch die Gegenwart anderer Substanzen im Urin in der Form modificirt sind";

gends giebt er an, dass der Bodensatz harnsaures allein ist. Gleichwohl, indem er sich auf die Experi- ɔezieht, die ich über harnsaures Ammoniumoxyd (*Med. Chir. Trans. vol.* 27, 1844), bestätigt er, .deln von harnsaurem Natron eine körnige Form :n, wenn man sie mit Chlornatrium, Chlorammonium igsaurem Ammoniumoxyd behandelt.

also einen Schluss zusammenzufassen, so scheint der amorphe Bodensatz von harnsauren Salzen im ine constante Zusammensetzung hat. Er stellt eine g von verschiedenen sauren harnsauren Salzen dar, in ihrer krystallinischen Form durch andere Sub- im Urin modificirt sind. In Scherer's und mei- ıysen war das harnsaure Kali in grösserer Quan- gefunden, als das harnsaure Ammoniumoxyd oder e Natron; ausserdem wird gelegentlich Harnsäure ındung mit diesen sauren harnsauren Salzen gefun- l zwar so, dass vierfach-harnsaure Salze entstehen, der Bodensatz noch geneigter gemacht wird, in usammensetzung zu variiren.

XXVI.
Ueber das Thallium.

19. Juni v. Js. hat W. Crookes vor der *Royal* n London eine Abhandlung über das Thallium vor- [*Chem. News VI. No.* 135, *p.* 1), welche wir im Folgenden ängten Auszuge mittheilen.

erste Veranlassung, die Existenz eines neuen Me- vermuthen, erhielt der Verf. bei Untersuchung Selenrückstände auf Tellur, wobei er eine grüne ı dem Spectrum wahrnahm. Im März 1861 kün- r (*Chemical News* vom 30. März 1861) bestimmt an, ɜ grüne Spectrallinie von einem *neuen* Elemente her- müsse. *Im darauffolgenden Mai (Chem. News* vom

18. Mai 1861) schlug er dafür die Bezeichnung *Thallium* (Tl) vor (vergl. Lamy's Abhandlung dies. Journ. LXXXVI, 250), gab einige Mineralien an, in welchen er das Element gefunden und beschrieb seine Darstellung Er hatte bis dahin nur 3 Grs. Thallium erhalten. Später fand der Verf. in rohem Schwefel, der aus spanischen kupferhaltigen Kiesen destillirt war, einen Thalliumgehalt von 1—2 Grs. Zuletzt hat derselbe ein thalliumhaltiges Erz aufgefunden, das in England verarbeitet wird und gewinnt daraus das Thallium auf folgende Weise:

Man behandelt das sehr fein gepulverte Material mit Salzsäure unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure, bis sich nichts mehr löst, filtrirt und verdünnt mit Wasser. Das Filtrat dampft man zur Entfernung der Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure ein, aber nicht zur Trockne oder zum Syrup, verdünnt mit Wasser und filtrirt vom Bleisulfat ab. Das Filtrat wird, ansehnlich verdünnt, mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction und hierauf mit Ueberschuss von Cyankalium vermischt, eine Zeit lang mässig erwärmt und dann von den niedergefallenen Carbonaten des Bleis und Wismuths abfiltrirt. In der abfiltrirten Lösung schlägt Schwefelwasserstoff alles Thallium nieder, und wenn Quecksilber und Cadmium anwesend sein sollten, auch diese, während Kupfer, Zinn, Arsen und Antimon gelöst bleiben. Das Schwefelcadmium kann durch warme verdünnte Schwefelsäure ausgezogen werden und vom Schwefelquecksilber trennt man das Schwefelthallium durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Die salpetersaure Lösung wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst und daraus durch reines Zink das Thallium gefällt. Es scheidet sich als braunes Pulver aus, welches nachher schwarz, schwer und körnig wurde. Durch Schmelzen in Wasserstoff erhält man es in cohärenter Form. In Ermangelung reinen Zinks lässt sich das Metall auch durch einen schwachen Volta'schen Strom auf einer Platinelektrode ausfällen.

Durch Erhitzen in Wasserstoff lässt sich das Thalliumoxyd nicht reduciren, da es sich früher verflüchtigt. Doch würde auf diesem Wege bei geeigneter Disposition sich

sich wohl eine Reduction in langen Röhren bewerkstelligen lassen.

Das Thallium ähnelt in auffallender Weise dem Blei in seinen physikalischen Eigenschaften. Sein spec. Gew. ist ungefähr = 12. Die frisch geschabte Oberfläche ist glänzend und nicht ganz so blau wie das Blei, läuft aber viel schneller blind an. Es ist sehr weich, hämmerbar und zu wenig haltbarem Draht ausziehbar, und färbt auf Papier ab. Sein Schmelzpunkt liegt unter der Rothgluth und dabei oxydirt es sich so schnell, dass man nicht ohne grossen Verlust Stücke schmelzen und giessen kann. Das Metall scheint unter der Rothgluth nicht merklich flüchtig zu sein.

Nach einigen vorläufigen Proben scheint das Atomgewicht des Thalliums sehr gross zu sein, nämlich ungefähr = 100; aber es bedarf genauerer Untersuchung.

Es löst sich in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, in ersterer unter Entwicklung rother Dämpfe.

Oxyde des Thalliums. Wahrscheinlich besitzt dieses Metall drei Oxydationsstufen: ein Suboxyd, basisches Oxyd und eine Säure. Das erstere scheint das braune Pulver, welches durch Zink ausgefällt wird, zu sein. Die salpetersaure Lösung, welche das basische Oxyd enthält, liefert bei gewisser Concentration deliquescirende Krystalle, aber im Wasserbade zur Trockne gebracht und einige Zeit bei 100° erhalten, zersetzt sich das Salz in Thalliumsäure. Die deliquescirenden Krystalle zerlegen sich mit Wasser anscheinend in ein basisches Nitrat, einen gelblichen oder weissen Niederschlag, und in eine saure Lösung, die Thalliumoxyd enthält [Es ergiebt sich aus diesen Daten noch nicht der Unterschied zwischen einem Oxyd und der Säure. Die letztere kann in Salpetersäure löslich sein, also identisch mit dem Oxyd. Die Red.]

Die Thalliumsäure ist löslich in Wasser und kann daraus in luftbeständigen, sauer reagirenden Krystallen gewonnen werden. Die thalliumsauren Alkalien, ebenfalls in Wasser löslich, bilden sich direct oder durch Schmelzen des Metalls mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali oder durch Behandlung eines Thalliumoxydsalzes mit übermangansaurem Kali.

Chlorthallium entsteht durch Behandlung des mässig erhitzten Metalls in Chlorgas. Es ist ein flüchtiges, schmelzbares, blassgelbes Salz, welches durch Wasser unter Abscheidung eines weissen unlöslichen Niederschlages zersetzt wird. Zusatz von Salzsäure löst letzteren leicht auf und die verdampfte Lösung giebt farblose Krystalle. Die salzsaure syrupsdicke Lösung des Chlorthalliums wird durch Wasser ebenfalls zersetzt, indem ein weisser Niederschlag von Thalliumchlorür, fast unlöslich in Wasser, entsteht.

Schwefelthallium. Die saure Lösung des Thalliumchlorürs wird durch Schwefelwasserstoff rothbraun gefällt, aber nicht vollständig; Schwefelammon fällt dagegen vollständig das Schwefelmetall aus. Wenn nur geringe Quantitäten Thallium gelöst sind, so färbt sich das zugesetzte Schwefelammon anfangs nur braun und das Schwefelmetall fällt erst nach einiger Zeit als dunkelbrauner schwerer Niederschlag, der sich leicht zusammenballt und absetzt. Es ist unlöslich in Schwefelammon, Ammoniak und Cyankalium, schwer löslich in Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, leicht löslich in Salpetersäure. Trocken ist es fast schwarz, schmelzbar und flüchtig, namentlich sublimirt es leicht im Gemenge mit Schwefel.

Kohlensaures Thallium fällt aus der Chlorürlösung durch kohlensaure Alkalien. Es löst sich mässig in überschüssigem kohlensauren Ammoniak und leicht in Cyankalium.

Das *schwefelsaure Thallium* ist löslich in Wasser.

Thalliumjodür fällt als gelbliches Pulver bei Zusatz von Jodkalium zu einer Thalliumlösung. Es ist leicht in Ueberschuss von Jodkalium farblos löslich.

Phosphorsaures Thallium ist ein flockiger weisser Niederschlag, der in Mineralsäuren, aber spärlich in Essigsäure sich löst.

Thalliumeisencyanür ist weiss und in Wasser unlöslich*).

---

*) Es scheint auch in Salzsäure unlöslich; denn der bläulichbraune Selenniederschlag, den ich bei der Trennung eines thalliumhaltigen Tellurs aus der Cyankaliumlösung durch Salzsäure erhielt, bestand in Folge eines Eisengehalts der Subtanzen aus Berlinerblau, Selen und Thallium. Letzteres kann freilich auch als Cyankalium anwe-

Thalliumcyanür fällt als weisses oder hellbraunes Pulver, ı zu einer Thalliumlösung vorsichtig Cyankalium ge- wird; Ueberschuss des letzteren löst das Cyanthallium : auf.

Chromsaures Thallium scheidet sich aus neutraler Lösung elber Niederschlag, löslich in Säuren, aus.

Nicht gefällt werden die Thalliumlösungen durch *Zinn- r, Oxalsäure, Pikrinsäure, schweflige Säure* und *Eisenvitriol.*

Alle Thalliumverbindungen zeigen im Spectralapparat rüne Linie, aber sehr vorübergehend, am längsten das l, welches mit dem Platindraht zusammenschmilzt. hält die Reaction auf einem Eisendraht ziemlich an. W.] Sehr schwer ist es, die Thalliumverbin- n frei von Natron zu erhalten, ist diess aber der Fall, entwickeln sie eine intensiv grüne Flamme. Die Thalliumlinie im Spectrum scheint durchaus einfach in, selbst in grosser Hitze und bei starker Vergrösse- gesehen; daher hat das Thallium das einfachste unter ekannten Spectris. Dieselbe coincidirt mit keiner nnten Linie des Solarspectrums, aber wohl mit der aryumspectrums, welche Bunsen und Kirchhoff als ezeichnet haben.

is jetzt hat der Verf. die Anwesenheit des Thalliums it des Spectroskops in folgenden Substanzen entdeckt: em Schwefel, namentlich wenn er dunkel gefärbt ist ı sehr vielen kupferhaltigen Eisenkiesen von den ver- ensten Fundorten. Aus letztern lässt sich leicht das felthallium durch Destillation unter Abschluss der ıbscheiden.

ewesen sein, wenn dieses nämlich in Salzsäure unlöslich ist, ıs Crooke's Angaben nicht zu ersehen. W.

XXVII.
Neue Beobachtungen über das Thallium.

Von

Lamy.

(Compt. rend. t. LV, p. 836.)

Das Thallium ist von geringer Zähigkeit und wenig hämmerbar. Sein spec. Gew. ist 11,862, seine spec. Wärme ist 0,0325, sein Aequivalent ist 204. Das Thallium sowie seine Verbindungen sind diamagnetisch. Bei den Versuchen welche diese Eigenschaft darthun, bemerkt man, dass die Inductionswirkungen, welche in dem Metalle durch das Oeffnen und Schliessen der Kette hervorgebracht werden, von sehr geringer Intensität sind, so dass man das Thallium unter die schlechten Leiter der Wärme und Elektricität zählen muss.

In chemischer Beziehung ist das Thallium vorzüglich durch die Salze seines Protoxyds (Oxydsalze) charakterisirt. Die wässrigen Lösungen dieser Salze werden weder von den Alkalien und deren kohlensauren Salzen, noch von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid gefällt, wenn diese hinreichend verdünnt oder sauer sind. Chlorwasserstoffsäure giebt mit denselben einen weissen wenig löslichen Niederschlag von Thalliumchlorür, Jodkalium giebt ein gelbes Jodür, Platinchlorid ein Doppelchlorid, beide noch unlöslicher, chromsaures Kali ein gelbes Chromat, das sich kaum in einem Alkaliüberschusse löst.

Schwefelwasserstoff ist ohne sichtbare Wirkung auf die sauren Lösungen, aus den neutralen schlägt es einen Theil des Metalls als grauschwarzes an der Luft veränderliches Sulfür nieder; auf die alkalische Lösung wirkt es wie Schwefelwasserstoffammoniak und schlägt daraus alles Thallium in Form eines schwarzen Sulfürs nieder, das sich leicht am Boden des Gefässes vereinigt und in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoffammoniak unlöslich ist.

Zink fällt das Thallium aus seinen Lösungen, insbe-
re aus dem schwefelsauren Salze in glänzenden bis-
ı langgezogenen und verzweigten Blättchen. Zinn
elbst Eisen bewirken keine Fällung.

as Thallium verbindet sich mit dem Sauerstoffe min-
s in zwei Proportionen und bildet zwei Oxyde, von
en das wichtigste das Protoxyd (Oxyd) ist.

hallıumoxyd. Es löst sich in Wasser und giebt damit
lkalische und kaustische Lösung; es absorbirt Koh-
re aus der Luft und bildet damit ein in Alkohol un-
es kohlensaures Salz. Im festen Zustande ist es gelb
chwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht.
farblose Lösung giebt beim Verdunsten im Vacuo
Büschel prismatischer gelber Nadeln, die sich schwär-
ı dem Maasse als die Abdampfung fortschreitet, so
man bei einem gewissen Grade der Austrocknung
erkwürdige Erscheinung von Krystallen erhält, die
z und gelb gestreift sind. Das Oxyd schmilzt über
a einer braunen flüchtigen Flüssigkeit, die beim Er-
zu einem gelben überaus fest am Glase und dem
la anhaftenden Ueberzuge erstarrt. In der That
ie diese Substanzen an und nimmt einen Theil
Kieselsäure auf.

alliumalkohol. Erhitzt man absoluten Alkohol mit
moxyd, so löst sich dasselbe und es bildet sich eine
teressantesten Verbindungen, welche wir Thallium-
, nach Analogie der Zusammensetzung, welche wahr-
ich zwischen ihr und der krystallisirten Verbindung
det, die wir Kaliumalkohol nennen.

er Thalliumalkohol bildet ein klares, sehr schweres,
lichtbrechendes Oel von kaustischem Geschmack.
spec. Gew. ist 3,50, sein Lichtbrechungsvermögen
geringer als das des Schwefelkohlenstoffs. In kaltem
l ist er wenig löslich; mit Wasser zersetzt er sich
andelt sich in eine voluminöse gelbe Masse, welche
Thalliumoxyd ist.

chwarzes Oxyd. Beim vollständigen Verbrennen in
stoff giebt das Thallium ein schwarzes Oxyd von der
mmensetzung *TlO_3. Dieses Oxyd ist unlöslich* und

ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben. Es schmilzt in der Hellrothglühhitze, wobei es eine Art Aufkochen zeigt und Sauerstoff entwickelt. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure giebt es wenig beständige Salze, indem sie sich schon in Berührung mit Wasser theilweise zersetzen und Chlor und Sauerstoff in der Hitze abgeben.

Braunes Oxyd. Aus der Lösung von Thalliumsesquichlorür schlagen die Alkalien ein braunes Oxyd nieder und Chlorür bleibt in Lösung, wenn die Flüssigkeit hinreichend verdünnt ist. Dieses Oxyd ist unlöslich wie das vorhergehende. Es kann sich wie dieses, aber noch leichter, mit Salzsäure und Schwefelsäure verbinden. Es unterscheidet sich vom schwarzen Oxyde nur durch ein Aequivalent Wasser, das es bei starker Hitze verliert, ohne seine Farbe merklich zu verändern.

Kohlensaures Oxyd, TlO, CO_2. Das kohlensaure Thallium ist löslich in Wasser. 5,23 wasserfreies Salz lösen sich bei 18° in 100 Wasser auf, und 22,4 Theile bei 100,8°. Es krystallisirt in langen prismatischen Nadeln von graugelber Farbe, die sehr zerreiblich sind und zu einer grauen Masse von 7,06 spec. Gew. schmelzen.

Schwefelsaures Oxyd, TlO, SO_3. Dieses Salz krystallisirt in schönen schiefen Prismen mit rhombischer Basis, die beim Erhitzen decrepitiren und ohne Zersetzung bei einer dem Rothglühen nahen Hitze schmelzen. Die erkaltete Masse ist glasig, durchsichtig und von 6,77 spec. Gew. Die Löslichkeit des Salzes ist etwas geringer als die des kohlensauren, und eben so nahe der Temperatur proportional.

Salpetersaures Salz, TlO, NO_5. Dieses ist das löslichste der untersuchten Salze. 100 Grm. Wasser lösen 9,75 Grm. bei 18° und 580 Grm. bei 107° auf. Es krystallisirt in prismatischen Büscheln von schön mattweisser Farbe und schmilzt zu einer ganz durchsichtigen glasigen Masse von 5,8 sp. G.

Thalliumchlorür, TlCl. Das Thallium bildet mit dem Chlor mindestens drei Verbindungen. Die beständigste ist das Protochlorür (Chlorür), eine weisse Verbindung, welche dem Chlorsilber ähnlich ist sowohl in Beziehung auf die Leichtigkeit, mit der es sich aus den Flüssigkeiten absetzt

aus welchen man es gefällt hat, als auch auf sein Ansehen, seine Biegsamkeit und Durchscheinenheit im geschmolzenen Zustande. Aber das Thalliumchlorür ist etwas löslich in Wasser, besonders in der Wärme, so dass man es leicht krystallisirt erhalten kann. Geschmolzen hat es das spec. Gew. 7,02.

Sesquichlorür, Tl_2Cl_3. Diese Verbindung bildet schöne hexagonale Blätter von gelber Farbe, die ohne Zersetzung in schwach angesäuertem Wasser löslich sind, und zwar zu 4–5 auf 100 Wasser bei 100°. Sie schmilzt über 400° zu einer braunen flüchtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbbraunen Masse von 5,90 spec. Gew. erstarrt. Die wässrige Lösung wird von den Alkalien und ihren kohlensauren Salzen braun gefällt.

Die beschriebenen Chlorverbindungen können noch 1 oder 1,5 Aeq. Chlor absorbiren, um wenig beständige Perchloride zu bilden, die sich schon in der Hitze zersetzen.

XXVIII.

Ueber einige Verbindungen des Thalliums mit organischen Säuren.

Von

F. Kuhlmann, Sohn.

(Compt. rend. t. LV, p. 607.)

Darstellung. Das kohlensaure Thallium diente als Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten hier zu beschreibenden Salze. Es wird leicht und sehr rein erhalten, wenn man eine nicht sehr concentrirte Lösung von schwefelsaurem Thallium so lange mit Barytwasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, dann durch die Flüssigkeit Kohlensäure streichen lässt und durch Kochen und Filtriren die kleine Menge kohlensauren Baryt entfernt. Die filtrirte

Flüssigkeit enthält nur kohlensaures Thallium, das bı langsamen Verdampfen in prächtigen sehr langen Blätt krystallisirt.

Allgemeine Eigenschaften. Die organischen Salze Thalliums sind den Salzen des Kali und Natron sehr ä lich; sie sind farblos, mit Ausnahme der Ferrocyanür-, Ferrocyanid- und der Pikrinsäureverbindung. Die meis sind sehr löslich in Wasser und krystallisiren leicht. Krystalle sind gewöhnlich wasserfrei und wenig löslich Alkohol und Aether. Einige Salze, wie das oxalsaure ı das weinsaure gaben beim Glühen einen Rückstand Oxyd und metallischem Thallium.

Analyse. 1) In den Cyanverbindungen wurde der St stoff und der Wasserstoff, in dem Sulfocyanür auch n der Schwefel bestimmt. 2) Die sehr löslichen Salze, das neutrale weinsaure, das traubensaure, essigsaure das ameisensaure Salz wurden in ihrer concentrirten sung mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzt, das Cl thallium mit Alkohol von 0,8 spec. Gew. gewaschen bei 100° getrocknet. 3) Eine dritte Methode der Ana gründet sich auf die Unlöslichkeit des Chlorplatinthalliu Platinchlorid giebt mit den Salzen des Thalliums einen l orangefarbenen Niederschlag von Chlorplatinthallium, in Wasser schwerer löslich ist als das Chlorplatinkal und die Formel hat: $PtCl_2, TlCl$. Er entwickelt beim Glü reichlich Chlor, das etwas Thallium mit fortreisst, und terlässt eine metallische Masse von krystallinischem Anse die eine Legirung von Thallium und Platin zu sein sch

Zur Controle der Analysen wurde öfters der Koh stoff und Wasserstoff der Verbindungen bestimmt. Salze wurden alle bei 100° getrocknet, und als Ae valent des Thalliums die von Lamy angegebene Zahl angenommen.

Oxalsaure Salze. Das neutrale Salz, C_4TlO_8, ist z lich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, langsamem Verdampfen seiner Lösung erhält man regelmässige Krystalle in Form kleiner Blättchen quadratischen Flächen. Bei der Analyse wurde die O säure mit Kalk bestimmt.

Wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit Oxalsäure erwärmt, erhält man ein weniger lösliches Salz, das in glimmerartigen Blättern krystallisirt, die in der Wärme nicht verwittern. Diess ist das saure Salz C_4HTlO_8.

4. *Weinsaure Verbindungen.* Das weinsaure Salz ist deliquescirend und krystallisirt schwer, es ist wenig löslich in Wasser und Alkohol. Die Krystalle sind wasserfrei, verkohlen bei 170° und geben in höherer Temperatur gelbes Oxyd und ein Wenig reducirtes Metall. Schon in der Luft allein scheint es sich zu verändern, es schwärzt sich allmählich.

Ueberschüssige Weinsäure fällt aus der Lösung des neutralen Salzes das zweifach-weinsaure Thallium, $C_8H_5TlO_{12}$, in krystallinischer Form; dasselbe ist weniger löslich als das neutrale Salz und bildet sehr dünne Prismen.

Beim Erhitzen von Antimonoxyd mit einer Lösung von zweifach-weinsaurem Thallium erhält man eine Art Thalliumbrechweinstein, der ziemlich löslich ist und in Nadeln krystallisirt, die beim Trocknen in der Wärme verwittern.

Traubensaures Salz. Sehr löslich in Wasser, bildet Gruppen von Krystallen die prismatisch zu sein scheinen.

Aepfelsaures Salz. Zerfliesslich, schmilzt unter 100°, krystallisirt langsam.

Citronensaures Salz, $C_{12}H_5Tl_3O_{14}$. Sehr zerfliesslich, krystallisirt schwierig in seideglänzenden Warzen, ein wenig löslich in Alkohol.

Ameisensaures Salz, C_2HTlO_4. Sehr löslich in Wasser, schmilzt unter 100° ohne Zersetzung.

Essigsaures Salz. Zerfliesslich, krystallisirt schwer durch langsames Verdampfen bei 100°, riecht immer schwach nach Essigsäure; sehr löslich in der Wärme in Alkohol und daraus beim Erkalten in seideglänzenden Warzen krystallisirend.

Valeriansaures Salz. Zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem essigsauren.

Benzoësaures Salz. Krystallisirt in perlglänzenden Blättern, ist nicht flüchtig.

Harnsaures Salz. Ausgezeichnet durch eine grosse Unlöslichkeit.

Pikrinsaures Salz. Krystallisirt in seideglänzenden Blättchen, ähnlich dem pikrinsauren Kali.

Cyanverbindungen. Das Cyanthallium fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn man eine concentrirte Lösung von Cyankalium allmählich zu einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thallium giesst, oder indem man Thalliumoxyd mit Cyanwasserstoffsäure sättigt. Es ist löslich in Wasser und in Alkohol.

Versetzt man eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd mit concentrirter Ferrocyankaliumlösung, so erhält man kleine Krystalle von *Ferrocyanthallium*, die in überschüssigem Ferrocyankalium löslich sind.

Das *Schwefelcyanthallium*, $CyTlS_2$, entsteht ebenso bei Anwendung von Schwefelcyankalium und reagirt wie dieses auf die Eisensalze.

Cyansäureverbindung. Dieses Salz, C_2NTlO_2, entsteht leicht in kleinen glänzenden Blättchen durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von cyansaurem Kali mit essigsaurer Thalliumlösung. Es ist löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol.

XXIX.
Ueber die Krystallform einiger Thalliumsalze.

Von

De la Provostaye.

(*Compt. rend. t. LV, p. 610.*)

Die hier zu beschreibenden Salze sind von F. Kuhlmann, Sohn, dargestellt worden.

Traubensaures Thalliumoxyd. Dasselbe bildet kleine zu Krusten verwachsene Krystalle. Annäherungsweise wurden folgende Winkel gefunden:

$$T : M = 130^0; \; T' : M' = 130^0; \; M : M' = 100^0.$$

Bei neutralem traubensauren Ammoniak ist
$T:M = 130^0\ 15'$; $T':M' = 130^0\ 15'$; $M:M' = 99^0\ 30'$.

Zweifach-weinsaures Thalliumoxyd bildet kleine sehr plattgedrückte Prismen, die ausserordentlich schwer zu messen sind. Es fand sich:

$h : M = 123^0$. $\quad q : q' = 108—110^0$.
$M : T = 147^0$. $\quad h : q = 125—126^0$.

Diese Beobachtungen sind aber sehr wenig genau, sie schwanken um etwa 2^0.

Zweifach-weinsaures Kali und Ammoniak zeigen davon wenig verschiedene Winkel; bei Vernachlässigung der Minuten hat man:

$h : M = 125^0$. $\quad q : q' = 110^0$.
$M : T = 145^0$. $\quad h : q = 125^0$.

Hiernach scheinen diese Salze isomorph zu sein, was jedoch erst genauere Messungen entscheiden können.

Neutrales weinsaures Thalliumoxyd. Dasselbe scheint eine andere Form als das entsprechende Kali- und Ammoniaksalz zu haben; welche nicht identisch sind. Die folgenden Winkel sind sehr unvollständig bestimmt, weil die Krystalle Zwillinge sind.

$M : M' = 120^0$.
$h : M = 120^0$.
$h : n = 131^0$.
$M : n = 110^0$.

Man könnte diese Winkel mit denen des neutralen weinsauren Kalis und Ammoniaks vergleichen; es zeigt sich jedoch, dass die Form des neutralen weinsauren Thalliumoxyds mit der des ätherweinsauren Kalis am meisten übereinstimmt.

Neutrales weinsaures Thallium.	Aetherweinsaures Kali.
$h = \infty \check{P} \infty$.	$h = \infty \check{P} \infty$.
$M = \infty \check{P} 2$.	$M = \infty \check{P} 2$.
$n = 2 \check{P} \infty$.	$n = \check{P} \infty$.

Neutrales weins. Thallium. Winkel.	Gefunden.	Berechnet.	Aetherweins. Kali. Winkel.	
$h : n$	$= 131^0$.	$129^0\ 51'$.	$h : n$	$= 112^0\ 39'$.
$h : M$	$= 120^0$.	$119^0\ 56'$.	$h : M$	$= 119^0\ 56'$.
$M : M'$	$= 120^0$.	$120^0\ 8'$.	$M : M'$	$= 120^0\ 8'$.
$M : n$	$= 110^0$.	$108^0\ 39'$.		

Die Axen sind dieselben $a : b : c = 0{,}417 : 1 : 0{,}288$.

Oxalat. Dasselbe krystallisirt in kleinen Blättern, deren entgegengesetzte Flächen fast quadratisch sind. Die Fläche n war zu h unter ungefähr 100^0 geneigt, eine Schätzung, die nur auf 3—4^0 annähernd ist.

Carbonat. Dasselbe bildet dünne, sehr zerbrechliche Blätter, ohne ausgebildete oder mit verbrochenen Enden.

Zwei der verticalen Flächen sind breiter und vollkommener als die zwei anderen, welche schief zu einander liegen, streifig sind und unter 128—130^0 zu den ersteren geneigt scheinen.

Das *Acetat* bildet zusammengehäufte Warzen.

Das *Citrat* seideglänzende Warzen.

Das *Sulfocyanür* bildet kleine glänzende Blättchen, welche prismatisch zu sein scheinen, wegen zu geringer Dicke aber nicht gemessen werden konnten.

XXX.
Thallium im Tellur.

Bei der Untersuchuug eines von Herrn Dr. Marquart in Bonn bezogenen Tellurs, dessen Spectralreaction ich kennen lernen wollte, fand sich, dass die charakteristische grüne Thalliumlinie auf 117—118^0 der Scala (die Natriumlinie auf 100 gestellt) in ausgezeichnetem Glanz, aber schnell vorübergehend auftrat. Dabei waren das blaue und grüne Feld des Spectrums sehr hell erleuchtet und mit einer grossen Anzahl Linien erfüllt, die ich dem Selen zuschreiben zu müssen glaubte, dessen Anwesenheit durch den Geruch vor dem Löthrohr sich verrieth.

Durch starkes Erhitzen des fraglichen Tellurs in einer
:torte unter halbem Atmosphärendruck erhielt ich so viel
ies Sublimats, dass dieses bequem zu mehreren spectro-
pischen Prüfungen dienen konnte. Dasselbe bestand aus
er bleigrauen glänzenden Masse, die sich im Spectroskop
n so verhielt wie das ursprüngliche Tellur, nur entfaltete
die grüne Thalliumlinie noch deutlicher und länger.
Lichtlinien im Blau und Grün waren aber verwaschener
liessen Zweifel an der Selenreaction. Bei näherer
ersuchung ergab sich, dass diese verwaschenen Linien
Blei zukamen, wie die Probe des Tellurs auf nassem
;e den Bleigehalt auch unzweifelhaft nachwies.
Durch diesen Umstand zu directem Vergleich der
:tra reinen Selens und reinen Bleis veranlasst, fand sich
ı die grosse Aehnlichkeit beider bestätigt. Sie unter-
iden sich jedoch von einander darin, dass die zahl-
ıen Lichtlinien des Selens im Blau und Grün in fast
g gleichem Abstand von einander auf einem sehr hell
190° erleuchteten Untergrund sich abheben, während
grünen Linien des Bleis zwischen 110 und 123° enge
en einander, von da an in weiteren Abständen liegen
sich aus einem bis 165° wenig erleuchteten Untergrund
:ben.
Das von allen fremden Beimengungen befreite Tellur
ıchtete das grüne und blaue Spectralfeld bis etwa 175°
hell, ohne deutliche Linien zu geben. Da von letz-
ı indessen schwache Andeutungen zu sehen sind, so
ı man vielleicht in viel höheren Temperaturen, als sie
Bunsen'sche Brenner in dem gewöhnlichen Versuchs-
ihren liefert, deutliche Linien erwarten. Ob diess der
, denke ich mittelst eines in der Anfertigung begriffenen
arats später zu prüfen. Werther.

XXXI.
Notizen.

1) Bildung des Oenanthylalkohols.

Nach mancherlei nicht glücklichen Versuchen gelang es J. Bouis und H. Carlet, den Oenanthylalkohol aus dessen Aldehyd darzustellen (*Compt. rend. t. LV, p.* 140).

Reines Oenanthol ($C_{14}H_{14}O_2$) wurde, in Eisessig gelöst, mit Zink im Wasserbade unter einem gewissen Druck digerirt. Das mit Wasser gewaschene Product behandelte man mit zweifach-schwefligsaurem Natron und hierbei blieb eine ölige auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit ungelöst, welche bei 180° kochte und angenehmen Fruchtgeruch besass. Die Zusammensetzung derselben war die des *essigsauren Oenanthyläthers*, $C_{14}H_{15}O, C_4H_3O_3$, und diess bewies auch ihre Zersetzung durch Kali. Hierbei bildeten sich essigsaures Kali und *Oenanthylalkohol*, dessen Eigenschaften folgende sind:

Er ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von einem Siedepunkt = 165° ca. und dem Caprylalkohol ähnlich im Geruch. Seine Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_2$ bewährt sich durch die seiner Derivate.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter leichter Färbung. Die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt und giebt mit Basen Salze, unter denen das des Baryts $\dot{B}aC_{14}H_{15}O, S_2O_6$, glimmerige bei 100° beständige Schuppen, die des Kalks und Kalis in Wasser und Alkohol gleich löslich sind.

Destillirt man den Oenanthylalkohol mit geschmolzenem Chlorzink, so erhält man eine leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die unter 100° siedet, aus $C_{14}H_{14}$ besteht, also *Oenanthylen* ist.

Die vorstehenden Versuche sind ein weiterer Beleg für die neuerdings mehrfach angewandte Methode der directen Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen.

2) Ueber Acetylen und Bromacetylen.

ɜnn nach Reboul (*Compt. rend. t. LV, p.* 136) Brom-
ɔromür, $C_4H_3Br_3$, mit einer kochenden weingeistigen
ng unter Ausschluss der Luft behandelt wird, so
ausser dem zweifach-gebromten Aethylen, $C_4{}^{H_2}_{Br_2}$,
;emenge von Acetylen und Bromacetylen:

$$Br_3 - HBr = C_4{}^{H_2}_{Br_2}; \; C_4H_2Br_2 - HBr = C_4HBr;$$

$$C_4H_3Br_3 - (HBr + Br_2) = C_4H_2.$$

ɜt das Gas durch einige mit Wasser und Kohlen-
gefüllte Waschapparate, sammelt es über Queck-
d lässt schliesslich durch schnelles Schütteln mit
ssrigen Kalilösung die Kohlensäure daraus absor-
)as rückständige Gas ist ein Gemisch von etwa
Bromacetylen mit 60 p.C. Acetylen und zeichnet
durch die grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff,
em es mit Detonation verbrennt. An der Luft
ɜscirt es und bildet weisse stark riechende Dämpfe
Von Brom wird es völlig verschluckt und bildet
und C_4HBr_5, während Acetylen allein nur $C_4H_2Br_4$
ırde.

ındelt man das Gas mit ammoniakalischer Kupfer-
sung, so erhält man den bekannten rothen Nieder-
ɔn Acetylenkupfer $C_4HBr + 3\dot{C}u = C_4HCu_2 + CuBr$
indem alles Gas in diese Verbindung übergeht.
ann man auf diese Weise in kurzer Zeit reichliche
Acetylen darstellen, welches nur Spuren einer ge-
Verbindung noch enthält. Dieses Acetylen hat
Allgemeinen die Eigenschaft des von Berthelot
ɔenen, aber es giebt mit Brom ausser $C_4H_2Br_4$ noch
-8 p.C. einer krystallisirten Verbindung C_4HBr_3.

ıst dem Verf. bis jetzt nicht gelungen, das Brom-
C_4HBr frei von Acetylen zu erhalten. Wenn man
en oben erwähnten Wassergefässen abgesetzte Li-
— eine Lösung von Bromacetylen und Acetylen in
ıbibromid — in kleinen mit Kohlensäure gefüllten
ı destillirt, so geht bei etwa 80° ein Gas fort, wel-

ches, von Kohlensäure befreit, an der Luft sich von selbst entzündet und mit Purpurflamme verbrennt. Dieses enthält etwa 84—85 p.C. Bromacetylen, verdichtet sich durch einen Druck von etwa 3 Atmosphären, löst sich ziemlich in Wasser und sehr leicht in Aethylenbibromid.

Die Eigenschaft dieses gebromten Kohlenwasserstoffs, sich von selbst zu entzünden, ist höchst auffallend, da der Kohlenwasserstoff, aus dem das Bromproduct entstand, dieselbe nicht besitzt.

Der Versuch, aus dem zweifach-gebromten Bromäthylen $C_4{H_2 \atop Br_2}\}Br_2$ das Bromacetylen rein zu erhalten $(C_4H_2Br_4 - (HBr + Br_2) = C_4HBr)$ glückte auch nicht vollständig. Indess enthielt das so bereitete Gas so wenig Acetylen beigemengt, dass es wie das zuletzt erwähnte sich von selbst an der Luft entzündete.

---

3) Ueber Amylwasserstoff und Amylen.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodwasserstoffallyl hatte Würtz (s. dies. Journ. LXXXVII, 54) Kohlenwasserstoffe gewonnen, welche er als Amylwasserstoff und Amylen betrachtet. Dagegen erhebt Berthelot (*Compt. rend. t. LIV, p.* 568) Bedenken, insofern durch directe Addition zweier oder mehrerer Kohlenwasserstoffe dargestellte Verbindungen darum noch nicht mit einem anderen bekannten identisch seien, weil sie dessen Zusammensetzung besitzen. Die grosse Anzahl metamerer Körper lehre dies hinreichend.

Den von Würtz sogenannten Amylwasserstoff betrachtet der Verf. als Aethylpropyl, $C_4H_5, C_6H_7 = C_{10}H_{12}$. Dafür sprechen sowohl die Art seiner Entstehung, wie auch der mit der Theorie übereinstimmende Siedepunkt und seine sonstigen Eigenschaften.

Den von Würtz Amylen genannten Kohlenwasserstoff sieht der Verf. als Aethylallyl, $C_4H_5, C_6H_5 = C_{10}H_{10}$, an. Dafür sprechen ebenfalls seine Entstehungsweise, seine Dampfdichte und sein Siedepunkt.

ror also nicht anderweitig, z. B. durch Umwandlung
lalkohol, die Identität der genannten Stoffe mit
sserstoff und Amylen nachgewiesen sei, müsse man
omplexe Verbindungen ansehen. Dergleichen wür-
vom theoretischen Standpunkt aus z. B. vierzehn
von der Zusammensetzung des Amylens mit nahezu
Eigenschaften vorhersagen lassen.

diese Einwände Berthelot's antwortet Würtz
end. t. LIV, p. 612): dass das von ihm aus Zink-
ıd Jodallyl dargestellte Product $C_{10}H_{10}$ nicht nur
nmensetzung, sondern auch Dampfdichte und Siede-
s Amylens besitze, dass es sich mit Brom zu einer
ıng von hohem Siedepunkt vereinige und daher mit
s Amylen betrachtet worden sei. Gleichwohl habe
schon damals bemerkt: „jene Reactionen werfen
iber Isomerien auf, welche grosses Interesse dar-
ürden, wenn man sie auf experimentellem Wege
nnte". Die weitere Discussion hierüber verschiebt
uf Beendigung seiner Versuche.

---

ue Methode der Analyse organischer Stoffe.

Unmöglichkeit der directen quantitativen Ermitte-
Sauerstoffs in organischen Körpern hat E. J. Mau-
Compt. rend. t. LV, p. 432) durch ein einfacheres
n zu beseitigen versucht, als das von Baumhauer
lagene ist.

m er nämlich die Verbrennung auf Kosten des
ffs von Bleioxyd, nicht von Kupferoxyd, bewerk-
berechnet er aus dem reducirten Blei mit Hinzu-
der übrigen Verbrennungsproducte den Gehalt der
ıten Substanz an Sauerstoff. Dieser muss natürlich
em in der gewogenen Kohlensäure + dem im ge-
ı Wasser, minus dem an das reducirte Blei zu Oxyd
n gewesenen sein. Bezeichnen *wir daher mit* a die
Analyse *erhaltene Menge Wasser, mit* b die erhal-

tene Menge Kohlensäure und mit c die erhaltene Menge Blei, so ist die erhaltene Menge Sauerstoff S

$$S = a.\frac{8}{9} + b.\frac{8}{11} - c.\frac{8}{103,5}$$

und wenn der Werth für S berechnet ist, so besitzt man in den Werthen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff eine Controle für die zur Analyse abgewogene Menge der Substanz aus den 4 Gleichungen für Kohlenstoff $= b.\frac{3}{11}$, für Wasserstoff $= a.\frac{1}{9}$, für Sauerstoff die obige und für die angewandte Substanz $A = a.\frac{1}{9} + b.\frac{3}{11} + S$ lässt sich irgend eine Dreizahl wählen, um unter Vernachlässigung der einen unsichersten die Berechnung der übrigen auszuführen.

Um nun die Bestimmung des bei der Analyse entstehenden Bleis genau zu vollführen, vermischt der Verf. die zur Verbrennung dienende Bleiglätte (besser wäre wohl reineres Bleioxyd) mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts phosphorsauren Kalks, bringt nach der Verbrennung den Inhalt der Röhre mit dem doppelten Gewicht reiner Bleiglätte in einen mit Kalkphosphat ausgekleideten Tiegel und erhitzt bis zum Schmelzen. Der Bleiregulus wird gewogen.

Für die stickstoffhaltigen Substanzen liefert jene Methode den Stickstoff aus der Differenz zwischen dem Gewicht der verbrannten Substanz und dem des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs. Bestimmt man aber den Stickstoff ausserdem, so besitzt man 5 Gleichungen, von denen die geeignetsten zur Controle der anderen dienen können.

Der Verf. bemerkt, dass er nur sehr wenige stickstoffhaltige Körper analysirt habe, und darum in Bezug darauf etwas zurückhaltend sein müsse, dass aber die Analyse der stickstofffreien sich sehr leicht und genau ausführen lasse.

5) Ueber die Darstellung einiger geschwefelten Aetherarten.

Zur Bereitung des Schwefeläthyls, Mercaptans, Schwe-
nwasserstoffäthyls und dergleichen bedient sich E. Bau-
ont (*Compt. rend. t. LIV, p.* 616) anstatt des Chloräthyls
grösserem Vortheil des Jodäthyls.

Die Bereitung des Schwefeläthyls geschieht durch all-
liches Eintragen von Jodäthyl in eine weingeistige Lö-
g von Schwefelkalium (Monosulfuret), die sich in einer
lirten Retorte mit stark abzukühlender Vorlage befin-
Es ist zweckmässig, etwas weniger als 1 Aeq. Jod-
l auf 1 Aeq. KS zu nehmen und die sich heftig er-
ende Flüssigkeit nach jeder eingetragenen Portion
der abkühlen zu lassen. Zuletzt destillirt man im Was-
bade, schüttelt das Destillat mit Wasser und sondert auf
Scheidetrichter das Wasser vom Schwefeläthyl, wel-
schliesslich über Chlorcalcium entwässert und rectifi-
wird. Sämmtliches Jod erhält man in Gestalt von Jod-
wieder.

ähnliche Weise erhält man Mercaptan und Schwe-
äthyl, letzteres, indem eine heisse Lösung von Schwe-
alium in Weingeist mit Jodäthyl behandelt wird.
das Schwefelcyanäthyl nur wenig schwerer als Wasser
so schüttelt man es mit concentrirter Kochsalzlösung
trennt ebenfalls durch den Scheidetrichter. Das Schwe-
anäthyl destillirt bei 146°.

Auch bei der Zersetzung einer mit Schwefelkohlen-
gesättigten verdünnten weingeistigen Lösung von Ein-
Schwefelkalium durch Jodäthyl ist Wärme anzuwenden
Schwefelkohlenstoff-Schwefeläthyl, $C_8H_{10}S_2, C_2S_4$, schüt-
man mit dem sechsfachen Volum Wasser, decantirt,
net über Chlorcalcium und rectificirt es bei 240°.

Methyljodür verhält sich ebenso wie Jodäthyl, und man
mittelst desselben die entsprechenden Methylverbin-
gen darstellen; nur müssen die betreffenden Salze oder
Alkaliverbindungen in Holzgeist nicht in Alkohol gelöst
, denn es scheinen sonst gemischte Aetherarten zu
entstehen.

6) Die Oxydationsproducte des Schwefeläthylens.

In früheren Versuchen hatte J. F. Crafts beobachte dass das Schwefeläthylenbibromid, $C_4H_4S_2Br_2$, sich m Wasser in Schwefeläthylenoxyd, $C_4H_4S_2O_2$, umsetze (s. die Journ. LXXXVI, 429). Dieselbe Oxydation kann ma auch an dem Schwefeläthylen direct durch Salpetersäu bewerkstelligen (*Compt. rend. t. LV, p.* 332). Es bildet sic kein anderes Oxyd sofern man nicht die Temperatur 10(wesentlich überschreitet.

Völlig rein erhält man die Verbindung, wenn Schw feläthylen in kleinen Antheilen zu rauchender Salpetersäu gesetzt, die Flüssigkeit nach vollendeter Einwirkung i Wasserbade verdampft und der krystallisirte Rückstand m etwas Wasser und nachher mit Weingeist gewaschen wir

Das so bereitete Oxyd $C_4H_4S_2O_2$ krystallisirt aus Wass in Rhomboëdern von etwa 73°, verbindet sich nicht n Säuren und wird durch Ammoniak nicht angegriffen, dur Kalilauge dagegen in Schwefeläthylen und braune harzi Materien zersetzt.

Es giebt noch ein zweites Oxyd des Schwefeläthyle nämlich $C_4H_4S_2O_4$. Dieses bildet sich, wenn man das ers Oxyd mit rauchender Salpetersäure bis 150° erhitzt u vor gänzlich vollendeter Oxydation aufhört zu erhitz Wenn die Flüssigkeit eine namhafte Menge Untersalpet säure gelöst hat, scheiden sich Krystallaggregate des zweit Oxyds aus. Die davon abgegossene in viel Wasser eing tragene Flüssigkeit giebt noch etwas dieses Oxyds und d ganze Ausbeute daran wäscht man mit heissem Wass aus. Die salpetersaure Lösung sammt Waschwasser enthä etwas vom ersten Oxyd und eine Spur Schwefelsäure.

Die Krystalle des zweiten Oxydes, selbst wenn sie n heissem Wasser lange Zeit hindurch gewaschen sind, trag dennoch immer eine kleine Verunreinigung von dem erst Oxyd, wovon man sie nur durch Lösen im ersten Hydr der Salpetersäure und Ausfällen mittelst Wassers befrei kann. Sie sind in Wasser, selbst kochendem, völlig unlö lich, in gewöhnlicher Salpetersäure nur wenig löslich. Kalilauge lösen sie sich ohne Schwärzung, verändern si

aber dabei in eine schwache Säure, welche durch andere Säuren nicht wieder unlöslich gefällt wird.

Wenn bei der Darstellung des zweiten Oxyds die Erhitzung zu lange fortgesetzt oder über 150° gesteigert wird, so zersetzen sich die anfangs gebildeten Krystalle in Kohlensäure und Schwefelsäure, aber nur sehr langsam.

---

7) Geschwefelte Harnstoffe.

Wenn Schwefelcyanäthyl der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen wird, so erhält man nach Jeanjean (*Compt. rend. t. LV, p.* 330) je nach der Anwendung von viel oder wenig, trocknem oder feuchtem Alkali verschiedene Zersetzungsproducte.

Behandelt man Schwefelcyanäthyl mit Ueberschuss gewöhnlichen Ammoniaks kalt oder heiss, so bilden sich allmählich oder augenblicklich schwarze humusartige Producte.

Erhitzt man mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss, so ist in der Lösung gewöhnlicher Harnstoff und unlöslich scheidet sich das ölartige Aethylbisulfid aus:

$$2.C_6H_5NS_2 + 2.\dot{N}H_4 = C_2O_2H_4N_2 + 2.C_4H_5S_2 + NH_4Cy.$$

In der Mutterlauge des krystallisirten Harnstoffs findet sich ameisensaures Ammoniak, das Umwandlungsproduct des Cyanammoniums.

Lässt man trocknes Ammoniakgas auf Schwefelcyanäthyl wirken, dann entsteht ein wenig *geschwefelter Aethylharnstoff*, $C_6H_8N_2S_2 = C_2S_2N_2H_3(C_4H_5)$, d. h. ein Harnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel und 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl ersetzt sind.

Aethylamin liefert mit Schwefelcyanäthyl wahrscheinlich Biäthylharnstoff. Mit Schwefelcyanmethyl erhält man ganz analoge Producte durch Ammoniak wie mit Schwefelcyanäthyl.

---

8) Farbstoffe aus Naphtalin.

Wenn nach Carey Lea (Sillim. Amer. Journ. XXXIII. No. 98. p. 229) in eine kochende Lösung von Zinnchlorür in starkem Aetznatron einige Milligrammen Binitronaphtalin eingetragen werden, so bildet sich eine schwärzlich blaue klare Lösung, die einen Stich ins Grüne hat. Giesst man diese in sehr viel Wasser, so entsteht eine prächtig purpurrothe Flüssigkeit mit grossem Färbevermögen. Zeuge von Wolle oder Seide nehmen in der schwärzlich-blauen Lösung diese Farbe an und ändern dieselbe, wenn sie mit viel Wasser gewaschen werden, ebenfalls in Purpur um. Die purpurfarbigen Zeuge widerstehen heissem Wasser und verdünnten Säuren, werden in Seifenwasser lebhafter und halten sich in diffusem Licht, aber sie verbleichen im Sonnenlicht.

Wird mehr Binitronaphtalin als 1 Th. auf etwa 200 Th. des reducirenden Mittels angewendet, so entsteht eine grüne, olivenfarbige oder braune Lösung und diese geht in viel Wasser in eine dunkelpurpurfarbene, lila, lilabraune, grüne oder olivenfarbige über. Aehnliches Resultat ergiebt sich dann beim Färben von Zeugen.

Einen festen Purpurfarbstoff kann man auf diese Weise nicht erhalten, und es ist daher fraglich, ob der in Lösung befindliche identisch ist mit dem, welcher von andern Chemikern fest dargestellt ist.

9) Analyse des Orthits.

In den Syenit- oder Porphyr-Gesteinen an der Küste von Swampscot, Massach., finden sich nach D. M. Balch (Sill. Journ. (2.) XXIII. No. 99. p. 348) kleine Mengen von Orthit, eingebettet im Quarz und Feldspath, welche das Gestein aderartig durchsetzen.

Der Orthit bildet hier niemals krystallisirte, sondern nur amorphe schwarze Massen, die bisweilen von einem rothen Anflug, Eisenoxyd und Ceroxyd, umgeben sind. Spec. Gew. 3,69—3,71 bei + 18° C. Harzglänzend, bisweilen glasglänzend. Strich grau. In dünnen Splittern vor dem

ır zu einem blasigen Glas schmelzbar. Mit Soda
ıreaction. Die Boraxperle heiss roth, kalt gelb. Un-
durch Salzsäure zersetzbar, geglüht nicht im ge-

bei 110° C. getrocknete Mineralpulver verlor beim
1,49 p.C. und bestand aus:

S̈i	33,31	32,94
Al	14,73	33,60 } Al, Fe
Ḟe	15,82	
Ċe	21,94	20,71
Ẏ	1,32	1,32
Ċa	7,85	7,87
Ṁg	1,25	1,47
Ḣ	1,49	1,49
Ṅa	unbestimmt	
	97,71	99,40

der einen Analyse ist alles Eisen als Oxydul, in der
als Oxyd angegeben, in dem Mineral selbst ist es
lich sowohl als Oxydul wie auch als Oxyd vorhanden.
e Analysen führte der Verf. so aus, dass er das Mi-
urch Salzsäure und etwas Salpetersäure zerlegte und
selsäure wie gewöhnlich abschied. Die Lösung wurde
moniak gefällt, im Filtrat der Kalk durch Oxalsäure
iter die Magnesia wie bekannt bestimmt. Den ge-
nen Niederschlag digerirte er mit Oxalsäure, um
yd und Thonerde auszuziehen, und trennte das eine
ide von einander durch Kali, das andere Mal be-
er sie zusammen. Den Rückstand, Ceroxyd und
de, schied er nach H. Rose mittelst zweifach-schwe-
n Kalis.

Ein neues Metall im Platin vom Rogue-Fluss in Oregon.

dem gediegenen Platin der genannten Fundstätte
h C. F. Chandler (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXIII.
p. 351) ein neues Metall enthalten sein, dessen Cha-
tik jedoch noch sehr dürftig ausgefallen ist, da der

Verf. nur mit wenigen Grammen des Erzes arbeitete un die Beimengung eine geringe zu sein scheint.

Bei der Behandlung des Erzes mit Salzsäure erhiel der Verf. eine Lösung, welche mit Schwefelwasserstoff eine braunen Niederschlag gab. Dieser löste sich in Salzsäur unter Zusatz von etwas chlorsauren Kalis leicht auf un aus der Lösung fällte Zink Metallflittern, dem Zinn ähr lich, welche sich leicht in heisser Salzsäure lösten, abe ohne Wirkung auf Quecksilberchlorid waren. Die erkal tende salzsaure Lösung setzte kleine Krystalle ab.

Dieses neue Metall scheint dasselbe zu sein, welche Genth als einen Bestandtheil des californischen Platins an meldete (Sillim. Journ. (2.) XV. 246). Er beschreibt e als hämmerbar, vor dem Löthrohr leicht schmelzbar unc sich mit einem schwarzen Oxyd überziehend, welches ir der Boraxperle sich farblos löst und erkaltet opalisirt. I heisser Salzsäure und in Salpetersäure giebt es Lösungen die durch Schwefelwasserstoff braun fallen.

11) Cäsium und Rubidium im Triphylin.

Die Anwesenheit dieser beiden Metalle fand E. W Blake jun. (Sill. Joun. (2.) XXXIII. No. 98. 274) auch in Triphylin, dessen Gehalt an Alkalichloriden in folgenden Verhältniss zu einander stand:

Chlorlithium	40,98
Chlornatrium	50,04
Chlorkalium	9,29
Chlorcäsium	0,11
Chlorrubidium	0,18

Der Betrag der beiden Metalle ist nur ein geringer und die Methode der Scheidung vom Kaliumplatinchlorid ist eine nicht ganz genaue.

12) Thallium.

Das in neuester Zeit von Crookes und Lamy ent deckte Thallium ist auch in dem Selen haltenden Kammer schlamme der Ockerschen Schwefelsäurefabrik nachgewie sen. Durch die Handlung C. Lattmann & Co. zu Goslar ist dieser Schlamm käuflich zu beziehen. Knocke.

XXXII.
Untersuchung einiger neuer russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

1) Ueber Planerit, ein neues Mineral.

Dieses Mineral wurde vom Hrn. Obristlieutenant Planer, Director der Kupferhütte von Gumeschefsk am Ural, auf der dortigen Kupfergrube gefunden und zur näheren Untersuchung nach Moskau geschickt. Da sich dasselbe als neu herausstellte, so habe ich es nach seinem Entdecker, dem als eifrigen Mineralogen bekannten Hrn. Obristlieutenant Planer, *Planerit* benannt.

Die mir von meinem verehrten Freunde Hrn. Dr. Auerbach zur Untersuchung übergebenen Exemplare bestanden aus einem zerfressenen quarzigen Gesteine, dessen Klüfte mit dünnen Schichten eines grünen Minerals, des eigentlichen Planerits, überzogen waren. Auf den der Luft ausgesetzt gewesenen Stellen hatte der Planerit eine olivengrüne Farbe. Wenn man aber die Stücke zerschlug, so zeigte das im Gestein eingeschlossene Mineral eine rein spangrüne Farbe. Dieser Unterschied in der Farbe kommt daher, dass das im frischen Minerale enthaltene Eisenoxydul sich an der Luft in Oxyd umwandelt und dabei die Farbe verändert. Dieselbe Erscheinung kann man bei allen Eisenoxyd enthaltenden natürlichen Thonerde-Phosphaten beobachten und hierauf beruht offenbar auch die Farbenveränderung, die der Türkis zu seinem grossen Nachtheile mit der Zeit erleidet.

Der Planerit bildet, wie gesagt, dünne, traubige Ueberzüge auf Quarz. Die Structur des Minerals erscheint unter der Lupe kryptokrystallinisch; die Oberfläche der Schichten ist drusig, der Bruch versteckt fasrig. Das Mineral ist matt, unter der Lupe schimmernd. Strich und Pulver grün-

lichweiss. An den Kanten durchscheinend. Härte 5. Sp
Gew. 2,65.

Im Kolben erhitzt, decrepitirt das Mineral, färbt si
grau und giebt viel Wasser, das auf Reagens-Papiere oh
Wirkung ist. In Borax löst sich das Mineral leicht a
und giebt ein von Kupfer gefärbtes Glas.

Von Säuren wird das Pulver des Minerals nur wer
angegriffen, dagegen wird es beim Kochen mit Natronlau
leicht zersetzt. Es bleibt dabei ein brauner Rückstand, d
aus einem Gemenge von Kupferoxyd und Eisenoxyd b
steht. Salmiak schlägt aus der Lösung des Minerals
Natronlauge phosphorsaure Thonerde nieder. Uebersäu
man dagegen diese Lösung mit Salpetersäure und verset
man sie hierauf mit molybdänsaurem Ammoniak, so en
steht ein starker gelber Niederschlag von phosphorsau
Molybdänsäure.

Die Zerlegung des Minerals wurde nach der Metho
von Fuchs bewirkt, indem das in Natronlauge gelöste M
neral mit Kiesellösung versetzt und dadurch die Thoner
ausgefällt wurde. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Sa
säure in Ueberschuss versetzt und eingedampft. Die d
durch von Kieselsäure befreite Salzmasse wurde in Was
gelöst und durch eine Mischung von Chlormagnesium u
Ammoniak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoni
magnesia gefällt.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff.		Gef.	Angenomme
Phosphorsäure	33,94	19,02		19,56	20
Thonerde	37,48	17,50		18,00	18
Kupferoxyd	3,72	0,75	1,53	1,57	1,5
Eisenoxydul	3,52	0,78			
Wasser	20,93	18,60		19,16	19,5
	99,59				

Der Planerit wäre demnach $4(\ddot{A}l_3 \dddot{P}_2 + 9\dot{H}) + 3(\dot{C}u\dot{F}e)$

Die Proportion von Thonerde und Phosphorsäure i
also im Planerit ganz dieselbe wie im Wawellit, dageg
enthält der Planerit nur 9 Atome Wasser, während d
Wawellit 12 Atome enthält. Ausserdem ist der Plane
ausgezeichnet durch seinen grossen Gehalt an Kupferoxy
und Eisenoxydulhydrat. Letztere Verbindung gehört ab

gens nicht wesentlich zur Mischung des Minerals; sie ist als accessorisch zu betrachten und kommt in vielen natürlichen Thonerde-Phosphaten vor, namentlich im Türkis oder Kalait, im Peganit und Fischerit. Die Zusammensetzung des Planerits ist aber besonders desshalb interessant, weil in diesem Mineral die Quantität des accessorischen Moleküls so bedeutend ist, dass sich seine Natur deutlich als $(\dot{C}u, \dot{F}e)\dot{H}$ erkennen liess, was bei den anderen natürlichen Thonerde-Phosphaten, wegen seiner zu geringen Menge, bisher nicht möglich war.

Die Zusammensetzung der natürlichen Thonerde-Phosphate kann demnach durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

Wawellit $\bar{A}l_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + 12\dot{H}$.

Fluorhaltiger Wawellit $9(\bar{A}l_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + 12\dot{H}) + Al_2Fl_3$.

Planerit $4(\bar{A}l_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + 9\dot{H}) + 3.\dot{R}\dot{H}$

Kalait $(\bar{A}l_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 5\dot{H}) + n.\dot{R}\dot{H}$

Peganit $(\bar{A}l_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 6\dot{H}) + n.\dot{R}\dot{H}$

Fischerit $(\bar{A}l_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 8\dot{H}) + n.\dot{R}\dot{H}$

$\dot{R} = (\dot{C}u, \dot{F}e)$.

---

2) Ueber das Vorkommen von Kupfferit im Ilmengebirge, sowie über die Zusammensetzung des Kokscharowits.

Ueber Kupfferit.

Vor einigen Jahren schickte mir Herr Capitän K. D. Romanowsky, Aufseher der Mineralgruben von Miask, ein Mineral aus dem Jlmengebirge zu näherer Untersuchung, von dem er glaubte, dass es seinem Löthrohrverhalten zufolge neu sein dürfte. Bei der Analyse ergab es sich, dass dieses Mineral ein chromhaltiger Strahlstein war. Ich habe die Zusammensetzung dieses Minerals bisher nicht mitgetheilt, obgleich dieselbe in der That eigenthümlich war; ich scheute mich aber, dasselbe als ein neues Mineral zu bezeichnen, da es immerhin möglich war, dass sein Chromgehalt bloss durch örtliche Verhältnisse veranlasst sein konnte.

Kürzlich hat aber Herr Akademiker v. Koks
ein Mineral aus den Graphitgruben des Tunkinsc
birges unter dem Namen von Kupfferit beschriebe
ebenfalls die Form des Strahlsteins besass und sic
Chromgehalt auszeichnete. Da nun das Vorkomme
haltiger Amphibole nicht mehr blos auf einen Pu
schränkt ist und wahrscheinlich noch häufiger be
werden wird, so freue ich mich, auch das ilmen'sch
ral mit dem Namen des berühmten Physikers un
tallographen, Herrn Akademiker Kupffer, bezeic
können.

Der ilmen'sche Kupfferit findet sich eingewac
Granit. Das Mineral bildet Aggregate prismatisch
talle. Die Flächen der Prismen waren unter eine
kel von 124° 15′ zu einander geneigt. Spaltbar n
Flächen des Prismas. Die Krystalle hatten im
Zustande eine smaragdgrüne Farbe, die sich abe
dem Einfluss der Luft leicht veränderte und b
wurde. In dünnen Splittern durchsichtig. Glasglanz. H
Spec. Gew. 3,08.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral nur Spu
Wasser, verändert sich aber sonst nicht.

In der Zange erhitzt, wird das Mineral undurc
und brennt sich weiss; *schmilzt aber nicht im Gering*
Borax löst sich das Mineral leicht zu einem von
schön grün gefärbten Glase.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff.		Propor
Kieselerde	57,46	29,85		2,0
Chromoxyd	1,21	0,38		
Nickeloxyd	0,65	0,14		
Eisenoxydul	6,05	1,34	14,72	1
Kalk	2,94	0,83		
Talkerde	30,88	12,03		
Alkalien	Spuren			
Glühverlust	0,81			
	100,00			

Ueber Kokscharowit.

Der Kokscharowit wurde bekanntlich von H.
denskiöld beschrieben. Derselbe findet sich, zu

t Lasurstein und Skapolith in Kalkstein eingewachsen, Thale der Slüdänka in der Nähe des Baikalsees.

Wir wissen bereits, dass der Kokscharowit die Form nd das äussere Ansehen des Tremolits hat. Es bildet ggregate prismatischer Krystalle mit Flächen, die, nach Nordenskiöld, unter einem Winkel von 124° zu einnder geneigt sind. Härte 5,5.

Da der Kokscharowit bisher noch nicht analysirt worn war, so hatte Hr. v. Kokscharoff die Güte, mir eine robe dieses Minerals zu näherer Untersuchung zu überэben.

Diese Probe war wie gewöhnlich mit Lasurstein und alkspath verwachsen. Man trennte das Mineral durch erkleinern und sorgfältiges Aussuchen vom Lasurstein nd durch Uebergiessen des groben Pulvers mit schwacher alzsäure vom Kalkspathe. Das so gereinigte Mineral bilete krystallinische Stücke von schmutzig weisser Farbe, atte Glasglanz und war an den Kanten stark durchscheiend. Spec. Gew. 2,97.

Im Kolben erhitzt, gab das Mineral nur Spuren von Wasser.

In der Zange erhitzt, schmolz das Mineral leicht zu iner weissen, durchscheinenden Perle, wobei sich die Spitze er Flamme gelb färbte und dadurch einen Natrongehalt des Minerals anzeigte. Mit Borax geschmolzen, löste sich das Mineral leicht zu einem klaren, ungefärbten Glase.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	45,99	23,89		1,21
Thonerde	18,20	8,50		
Eisenoxydul	2,40	0,53		
Kalk	12,78	3,63		
Talkerde	16,45	6,46	19,69	1
Kali	1,06	0,18		
Natron	1,53	0,39		
Glühverlust	0,60			
	99,01			

Wir hätten jetzt noch zu untersuchen, welche Stellung lem Kupfferit und dem Kokscharowit in der Sippe der Amphibole angewiesen werden müsse.

Da der Kupfferit Chromoxyd enthält, so ist er als e
besondere Species zu betrachten und könnte als Chr
Amphibol bezeichnet werden.*) Beim Kokscharowit da
gen kommt noch ein besonderer Umstand in Betracht.
enthält zwar als einatomige Basen vorzugsweise Kalk u
Magnesia und würde daher als Tremolit zu bezeichnen s
Aber ausser diesen beiden Basen sind noch 18 p.C. Th
erde im Kokscharowit enthalten. Welche Rolle spielt di
grosse Menge von Thonerde? Soll man annehmen, '
diess bisher allerdings von der Mehrzahl der Chemiker
schieht, dass die Thonerde in den Pyroxenen Kieselei
vertrete, so erhält man eine Sauerstoff-Proportion v
$\dot{R} : (\dddot{\bar{R}} + \ddot{Si}) = 1 : 2{,}97$; nimmt man dagegen an, dass
3 Atome $\dot{R}$ vertrete, so erhält man die Proportion v
$(\dot{R} + \dddot{\bar{R}}) : \ddot{Si} = 1 : 1{,}21$. Weder die eine noch die and
Proportion entspricht der gewöhnlichen Sauerstoff-Proport
der Augite und Amphibole von 1 : 2 oder 1 : 2,25.

Um mich kurz zu fassen, muss ich sagen, dass ich
nehme, dass in den Pyroxenen $\dddot{R}$ 3 Atome $\dot{R}$ vertrete, u
dass die Schwankungen der Mischung in den Sauerst
Proportionen von $(\dddot{\bar{R}} + \dot{R}) : \ddot{Si}$, wie in den Feldspath
Skapolithen, Glimmern, Chloriten u. s. w. daher komi
dass zwei Moleküle von verschiedenem Gehalt an Kie
säure, aber gleicher Form, zusammenkrystallisiren. In d
Pyroxenen besteht das Molekül *a* aus $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}$ und
Molekül *b* aus $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}_3$.

Der Kupfferit enthält, wie die meisten Augite u
Amphibole, eine gleiche Anzahl beider Moleküle, se
Formel wäre also $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + (\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}_3$, seine berechn
Sauerstoff-Proportion wäre daher = 1 : 2; gefunden wu
dieselbe = 1 : 2,02. Der ilmenische Kupfferit könnte da
als einfach Chrom-Amphibol bezeichnet werden. Der K
scharowit dagegen enthält 9 Atome $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}$ gegen 1 At

*) Auch ist der überwiegende Gehalt des ilmenischen Kupffe
an *Talkerde* zu berücksichtigen. In dieser Hinsicht könnte er a
als ein Enstatit von der Form des Amphibols charakterisirt wer

$(\dddot{R})_2\dddot{S}i_3$. Diese Zusammensetzung erfordert eine Sauerstoff-Proportion von $(\dot{R} + \dddot{R}) : \dddot{S}i = 1 : 1{,}20$; gefunden wurde 1 : 1,21.

Der Kokscharowit wäre daher $\frac{1}{3}$ Tremolit.

---

3) Ueber einen neuen Bagrationit.

Im Jahre 1845 fand der Fürst P. R. Bagration zu Achmatowsk einen Krystall, welcher von v. Kokscharoff näher untersucht und wegen seiner eigenthümlichen Form Bagrationit benannt wurde. Leider war die Menge des Minerals zu gering, um damit eine Analyse anstellen zu können, doch liess sich nachweisen, dass das Mineral ein Silicat von Ceroxydul enthielt und ein spec. Gew. hatte, das anfänglich zu 4,115, später zu 3,84 bestimmt wurde.

Die Form des Bagrationits war monoklinoëdrisch; sie musste daher zu jener Zeit für eigenthümlich gehalten werden, da damals der Allanit für triklinoëdrisch, der Cerin und Orthit dagegen für rhombisch galten. Erst später zeigte es sich, dass die Form aller dieser Mineralien gleich sei und mit der des Epidots übereinstimme. v. Kokscharoff ist daher gegenwärtig der Ansicht, dass der Bagrationit eine Varietät des Orthits sei, die sich durch ihre symmetrische Form auszeichne und in dieser Beziehung mit dem Bucklandit von Achmatowsk Aehnlichkeit habe; während die Krystalle der anderen Mineralien von dem Typus der Epidote stets in der Richtung der Orthodiagonale verlängert sind.

Kürzlich kam mir ein Mineral von Achmatowsk unter die Hände, welches die Form des Bucklandits hatte, sich aber durch einen Gehalt von Ceroxydul auszeichnete. Dieses Mineral konnte daher kein Bucklandit sein; dasselbe konnte aber auch nicht als Orthit bezeichnet werden, weil sein Gehalt an Ceroxydul viel geringer war als in den Orthiten. Ich werde dieses Mineral an die Stelle des als Orthit geltenden älteren Minerals setzen und mit *Bagrationit* bezeichnen.

Dieser neue Bagrationit hat die Form des Bucklandits von Achmatowsk. Die Krystalle zeigten die Combination +P(n); ∞P(z); (P∞)(o); +2P(q); —P(d); oP(M). Von diesen Flächen waren n, z, o, q vorwaltend, d und M untergeordnet als Abstumpfungen. Farbe schwarz. Die meisten Flächen wenig glänzend, mit Ausnahme der Basis M, welche Fläche starken Glanz zeigte, von einem in den Metallglanz geneigten Glasglanz. Bruch dicht, kleinmuschlig und glänzend. Schwach an den Kanten durchscheinend. Härte 6,5. Spec. Gew. 3,46.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Kieselsäure	39,37
Titansäure	0,90
Thonerde	20,19
Eisenoxyd	9,82
Eisenoxydul	3,82
Lathanoxyd, Ceroxydul, Didymoxyd	3,60
Kalk	18,00
Talkerde	1,98
Wasser	1,60
	99,28

Dabei wäre zu bemerken, dass die Titansäure von Sphen herrührt, der mit dem Minerale zusammen vorkommt und auch dem untersuchten Krystall von Bagrationit fein eingesprengt war. Man muss daher die Titansäure mit ihrem Aequivalente von 0,49 Kieselsäure und 0,63 Kalk von obiger Mischung abziehen und erhält dann als Mischung des reinen Bagrationits folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	38,88	20,20
Thonerde	20,19	9,43
Eisenoxyd	9,82	2,94
Eisenoxydul	3,82	0,85
Lanthanoxyd, Ceroxydul, Didymoxyd	3,60	0,53
Kalk	17,37	4,94
Talkerde	1,98	0,78
Wasser	1,60	1,42
	97,26	

Eine solche Mischung entspricht einer Verbindung von 5 Atomen Bucklandit und 1 Atom Uralorthit. Legt man nämlich der Berechnung, nach dieser Proportion, die von

elsberg und mir gefundene Zusammensetzung der
en Mineralien zu Grunde, so erhält man als Mischung
rationits:

Kieselsäure	37,65
Thonerde	20,10
Eisenoxyd	8,85
Eisenoxydul	6,01
Lanthanoxyd, Ceroxydul, Didymoxyd	3,74
Kalk	20,66
Magnesia	1,07
Wasser	1,92
	100,00

Zusammensetzung des Bagrationits entspricht dem-
r Formel $(6(\dot{R}\ddot{\bar{R}})_2\ddot{S}i+\dot{\bar{H}})+5(6(\dot{R}\ddot{\bar{R}})_2\ddot{S}i+\dot{R}\dot{\bar{H}})$. Der
nit entstand demnach durch Zusammenkrystallisiren
lorthit und Bucklandit und erinnert an manche
rystalle von Sillböhle in Finnland, die durch Zu-
krystallisiren von Orthit und Pistazit entstanden.

XXXIII.

die Zusammensetzung des Samarskits.

Von
H. Rose.

onatsber. der Kgl. Preuss. Akademie d. Wissensch. zu Berlin.
November 1862.)

e vielen Analysen, welche in meinem Laboratorium
sem merkwürdigen Minerale angestellt worden sind,
n in den Resultaten nicht gut überein. Während
Peretz in 3 Analysen 14,16, 16,70 und 16,77 p.C.
yd gefunden hatte, beträgt der Gehalt an diesem
nach Chandler 17,87 und 20,56 p.C. Ersterer fand
1,04 und 8,36 p.C. *Yttererde; letzterer nur* 5,10 und
C.

Dieser Mangel an Uebereinstimmung rührt von den fehlerhaften Methoden her, welche bei der Trennung mancher Bestandtheile angewandt wurden. Die Trennung des Uranoxyds und des Eisenoxyds von der Yttererde geschah durch kohlensaure Baryterde, eine Trennung, von welcher ich mich später überzeugte, dass sie keine sichere Resultate giebt, indem man es schwer vermeiden kann, dass mit den gefällten Oxyden auch Yttererde niedergeschlagen wird. Es ist diess der Grund, wesshalb bei den Analysen von Chandler der Gehalt an Yttererde so gering ausgefallen ist. Die Trennung kann aber sehr gut durch Oxalsäure bewirkt werden.

Wenn man die niob- und tantalhaltigen Mineralien nach der gewöhnlichen Methode durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzt, so werden zwar bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser die Säuren des Niobs und der Tantalsäure sehr gut abgeschieden; wenn man indessen die abgeschiedenen metallischen Säuren nicht mit der grössten Sorgfalt untersucht, so kann man zu Irrthümern verleitet werden. Denn diese Säuren können mit mannigfaltigen Stoffen verunreinigt sein, deren Gegenwart man in ihnen oft nicht vermuthen kann. Es ist bekannt, dass sie immer nicht unbedeutende Mengen von Eisenoxyd enthalten, das nicht durch Säuren, sondern nur auf die Weise von ihnen getrennt werden kann, dass man es durch Schwefelammonium in Schwefeleisen verwandelt, und dasselbe in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst, wobei man immer befürchten muss, zugleich eine geringe Menge von den metallischen Säuren, namentlich von der Tantalsäure zu lösen. Da Eisenoxyd nach dem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali vollständig, wenn auch langsam, sich im Wasser auflöst, so sind es die Tantalsäure und die Säuren des Niobs, welche, nachdem sie ihre Schwefelsäure durch Glühen verloren haben, die Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd austreiben, und sich zu Salzen verbinden, aus denen nicht durch verdünnte Säuren, sondern nur durch Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure das Eisenoxyd ausgezogen werden kann. Nur starke Basen, aus deren Verbindung mit Schwe-

e die Tantalsäure und die Säuren des Niobs die
felsäure nicht auszutreiben vermögen, können durch
lzen mit saurem schwefelsauren Kali vollkommen
n genannten Säuren getrennt werden.
ben so wie Eisenoxyd können bei der Behandlung
t saurem schwefelsauren Kali geschmolzenen Minerals
asser andere Oxyde ungelöst zurückbleiben und zwar
nur schwach basische Oxyde, sondern auch solche,
theils mit Schwefelsäure, theils mit schwefelsaurem
erbindungen bilden, die unlöslich oder schwerlöslich,
tlich in der Lösung des schwefelsauren Kalis sind,
enn sie auch bei gewöhnlicher Temperatur in Schwe-
e löslich sind, aus der Lösung durch Erhitzen und
Zusetzen von sehr vielem Wasser sich ausscheiden.
ieser Art sind die Kieselsäure, die Zinnsäure, die
säure, die Thorerde, die Wolframsäure, die Titan-
sowie auch die Oxyde des Cers (und die des Lan-
und Dydims). Von manchen dieser Oxyde sind bei
ufschliessung durch saures schwefelsaures Kali die
n des Niobs und des Tantals schwer zu trennen, und
man sie nicht besonders aufsucht oder ihre Gegen-
nicht vermuthet, so können sie sich leicht der Wahr-
ung entziehen. Es sind besonders die Thorerde und
irkonsäure, deren Gegenwart bei der Analyse der
und niobhaltigen Mineralien man ganz übersehen,
hrer Menge nach nicht richtig bestimmen kann, wenn
dieselben durch Schmelzen mit saurem schwefelsau-
ali zersetzt. Es sind bis jetzt noch nicht Baryterde,
innerde und Bleioxyd (letzteres wenigstens nicht in
nigermaassen bedeutenden Mengen) in jenen Minera-
efunden worden, aber auch ihre Abscheidung würde
cht geringen Schwierigkeiten verknüpft sein.
Venn man daher von der Zusammensetzung der tan-
d namentlich der niobhaltigen Mineralien sich nicht
Versuche überzeugt hat, so thut man wohl, die Auf-
sung durch saures schwefelsaures Kali ganz zu ver-
, und statt deren die Zersetzung durch Kali zu be-
. Man kann dadurch die Zirkonsäure und die Thor-
so wie die Titansäure und die Oxyde des Cers die

im Ueberschuss von Kali unlöslich sind, von den Säuren des Tantals und besonders von denen des Niobs trennen, welche sich als Kalisalze auflösen, und in einem Ueberschusse von Kali leicht löslich sind, und nur durch Wolframsäure und Zinnsäure, von denen sie leicht zu trennen sind, so auch durch Kieselsäure verunreinigt sein können. Die Zersetzung gelingt am besten durch Schmelzen mit Kalihydrat. Da dasselbe aber in einem Silbertigel geschehen muss, dessen Anwendung mannichfaltige Unannehmlichkeiten mit sich führt, und wobei eine Verunreinigung der zerlegten Masse durch Silberoxyd nicht zu vermeiden ist, so bedient man sich zweckmässiger des kohlensauren Kalis, mit dem das Mineral im Platintiegel zusammen geschmolzen werden kann. Wendet man beim Schmelzen zuerst eine Lampe und sodann nur einige Zeit hindurch ein kleines Gebläse an, so ist die Zersetzung eine vollkommene.

Es war für mich von besonderem Interesse, die richtige Zusammensetzung des Samarskits festzustellen. Ich hatte dazu eine gleichsam moralische Verpflichtung, da ich durch die Freigebigkeit des Herrn v. Samarski mit einer sehr grossen Menge dieses seltenen Minerals zur Untersuchung versehen worden war. Auch ist dasselbe in so vieler, auch in physikalischer Hinsicht interessant. Da die in meinem Laboratorium angestellten Analysen des Samarskits so bedeutend von einander abweichen, so veranlasste ich Herrn Finkener die Analyse des Minerals zu wiederholen, und nur durch seine unverdrossene Ausdauer ist es möglich gewesen, ungeachtet der zum Theil unvollkommenen Scheidungsmethoden zufriedenstellende Resultate zu erhalten, und früher übersehene Stoffe aufzufinden.

Nach der Aufschliessung des Minerals durch kohlensaures Kali wurde nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, aus der Lösung die Unterniobsäure durch Schwefelsäure gefällt und von kleinen Mengen von Wolframsäure und Zinnsäure getrennt. Aus der Lösung wurden geringe Mengen von Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, dieselbe sodann mit Ammoniak etwas übersättigt, und durch Schwefelammonium die Basen, ausser Kalkerde und Magnesia, theils als Oxyde,

theils als Schwefelmetalle gefällt. Aus der Lösung derselben in Chlorwasserstoffsäure wurden nach Sättigung mit Ammoniak, durch kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium die Oxyde von neuem niedergeschlagen, und nur Uranoxyd gelöst, das, wie die Untersuchung ergab, Zirkonsäure enthielt. Die Trennung beider ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und sie konnte nur auf die Weise bewirkt werden, dass die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak neutralisirt gekocht wurde, wodurch Zirkonsäure sich fällt, die aber Uranoxyd enthielt, und der grösste Theil dieses Oxyds, aber mit etwas Zirkonsäure verunreinigt aufgelöst blieb. Nur durch Wiederholung dieser Scheidungsmethode konnte eine Trennung bewirkt werden.

Aus der Lösung der gefällten Oxyde und Schwefelmetalle in Königswasser wurden nach Neutralisation mit Ammoniak durch oxalsaures Ammoniak Yttererde und die Oxyde des Cers gefällt, während Eisenoxyd und Manganoxydul aufgelöst blieben. Die oxalsaure Fällung wurde in Schwefelsäure gelöst, der Ueberschuss derselben abgeraucht und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung zeigte im concentrirten Zustand die Eigenschaft, beim Erhitzen ein krystallinisches Salz abzuscheiden, das sich durch Erkalten wieder löste, eine Eigenschaft, durch welche sich bekanntlich die Thorerde auszeichnet. Aber die Trennung derselben von den Oxyden des Cers, sowie auch von kleinen Mengen von Zirkonsäure war sehr schwer und konnte nur annähernd theils auf die Weise bewirkt werden, dass man zu der Lösung der oxalsauren Salze so viel Chlorwasserstoffsäure hinzufügte, dass nur die oxalsauren Verbindungen des Ceroxyduls und der Yttererde sich lösten und oxalsaure Thorerde ungelöst blieb (die von allen Oxyden, die durch Oxalsäure gefällt werden können, am schwerlöslichsten in Chlorwasserstoffsäure ist) — theils dadurch bewerkstelligt werden, dass man die oxalsauren Salze mit einer Lösung von essigsaurem Ammoniak, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden war, behandelte, in welcher sich die oxalsaure Thorerde leicht, die anderen oxalsauren Salze aber schwer lösten.

Ich liess, um ein sicheres Resultat zu erhalten, (Analyse endlich noch einmal durch Herrn Stephens w. derholen. Die gefundenen Mengen von Thorerde und v Zirkonerde stimmten bei beiden Analysen genauer übere als man es erwarten durfte, da beide Substanzen nur na unvollkommenen Methoden abgeschieden werden konnt Herr Finkener hatte 4,35 p.C., Herr Stephens 4,25 p. Zirkonsäure erhalten; ersterer 6,05 p.C., letzterer 5,55 p. Thorerde.

Zu den seltenen Stoffen, die man schon früher im S marskit gefunden hatte, sind also durch diese Analys noch Zirkonsäure und Thorerde hinzugekommen. Letzte ist ausser im Thorit von Berzelius bis jetzt nur vo Kersten im Monazit und von Wöhler im Pyrochlor g funden worden, welcher letzterer auch zu den niobhaltig Mineralien gehört. Es ist aber zu erwarten, dass in and ren tantal- und niobhaltigen Mineralien Thorerde wird a gefunden werden.

XXXIV.

Ueber die Zusammensetzung des Torfes.

Von

Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Torf aus Meronitz in Böhmen. Muss eigentlich als To erde bezeichnet werden; sie bildete eine leicht zerreiblich braune erdige Masse, untermengt mit noch unzersetzt verfilzten Pflanzenresten. In der lockeren Erde fanden si stellenweise feine Gypskrystalle eingesprengt.

Torf aus Gratzen (*I*). Der Torf aus Gratzen ist vo gleichmässiger dichter Beschaffenheit; 1858 aus dem Gratz Torfmoore in Böhmen gestochen.

Torf aus Gratzen (II.) ist viel lockerer und durch Erde verunreinigt.

Torf aus den Ardennen ist als ein unreiner Moortorf zu bezeichnen.

Torf von Bruges. In der Nähe von Bruges in Belgien einem Torfstiche entnommen; ein Specktorf.

Torf aus Holland ist ein reiner Moostorf.

Es enthielten 100 Gewichtstheile des frischen Torfes aus:

	Meronitz.	Gratzen (I.).	Gratzen (II.).	Ardennen.	Burges.	Holland.
Wasser	50,00	12,31	25,00	16,34	10,30	9,10
Im wasserfreien Torf:						
Organische Stoffe	33,60	94,23	83,37	80,01	91,31	96,00
Mineralische Stoffe	66,10	5,77	16,63	19,19	8,69	4,00

Es enthielten 100 Gewichtstheile des wasserfreien Torfes von:

	Meronitz.	Gratzen (I.).	Gratzen (II.).	Ardennen.	Burges.	Holland.
Organische Stoffe	33,600	94,230	83,370	80,010	91,310	96,000
Kali	0,352	0,182	0,100	0,091	0,032	0,021
Natron	0,204			0,021	0,004	0,001
Talkerde	1,264	0,346	0,083	0,534	0,006	0,002
Kalkerde	0,768		0,406	0,218	0,045	1,056
Eisenoxyd, Thonerde	36,450	0,942	0,333	6,040	2,013	1,345
Schwefelsäure	0,604	0,161	Spur	0,090	0,020	0,002
Phosphorsäure	0,462	0,115	0,066	0,111	0,010	0,001
Kieselsäure	0,004	0,012	—	0,010	0,001	0,001
Kohlensäure	—	—	—	0,114	0,003	0,050
Chlor	0,066	0,006	0,020	0,012	0,011	0,001
In Säuren unlösl. Rückstand	26,226	4,006	15,622	12,749	6,545	1,520
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Gesammtstickstoff	1,258	2,159	1,308	0,811	0,734	0,934
Hiervon als Ammoniak	0,0204	1,740	0,0311	0,0041	0,006	0,012

Es enthielten 100 Gewichtstheile der Asche von:

	Meronitz.	Gratzen (I.)	Gratzen (II.)	Ardennen.	Bruges.
Kali	0,530	3,154	0,601	0,455	0,368
Natron	0,307			0,105	0,044
Talkerde	1,904	5,997	0,500	2,671	0,068
Kalkerde	1,157	Spur	2,438	1,090	0,506
Eisenoxyd / Thonerde	54,895	16,326	2,002	30,215	23,164
Schwefelsäure	0,909	2,790	Spur	0,450	0,230
Phosphorsäure	0,696	1,993	0,397	0,555	0,115
Kieselsäure	0,006	0,209	—	0,050	0,011
Chlor	0,091	0,104	0,120	0,060	0,034
Kohlensäure	—	—	—	0,570	0,131
In Säuren löslicher Rückstand	39,505	69,427	93,942	63,779	75,329
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Es wurde das Verhalten dieser Torfproben g
Wasser, Wasserdampf und Ammoniak bestimmt.

Verhalten gegen tropfbarflüssiges Wasser.

Durch kaltes destillirtes Wasser wurden ausgezog
Aus dem Torfe von Meronitz 2,194 p.C., hiervon 0,898
nische Stoffe.
Aus dem Torfe von Gratzen (I.) 0,410 p.C., hiervon
organische Stoffe.
Aus dem Torfe von Gratzen (II.) 0,301 p.C., hiervon
organische Stoffe.
Aus dem Torfe von Ardennen 0,290 p.C., hiervon 0,13
ganische Stoffe.
Aus dem Torfe von Bruges 0,306 p.C., hiervon 0,224
nische Stoffe.
Aus dem Torfe von Holland 0,231 p.C., hiervon 0,16
ganische Stoffe.

Wir sehen aus diesem, dass nicht unbedeutende
gen von Stoffen durch Wasser dem Torfe entzogen we
Namentlich ist diess bei der als Torferde bezeich
Probe von Meronitz der Fall. Um 500 Gr. des Torfb
von Meronitz mit Wasser zu erschöpfen, waren 9000
nothwendig. Wegen der auffallend bedeutenden Me

an in Wasser löslichen Stoffen in dem Torfe aus Meronitz erschien es interessant, auf die Mengenverhältnisse derselben Rücksicht zu nehmen, und es wurde zu diesem Zwecke eine Analyse in diesem Sinne unternommen. Es ergaben sich die folgenden Resultate:

		Hiervon löslich: in Wasser.	in Salzsäure.	unlöslich: in Säuren.
Wasser	49,600			
Eisenoxydul u. Thonerde	18,225	0,077	18,148	
Kalkerde	0,384	0,164	0,220	
Magnesia	0,632	0,011	0,621	
Kali	0,176	0,047	0,129	
Natron	0,102	0,012	0,090	
Schwefelsäure	0,302	0,302	—	
Phosphorsäure	0,231	Spur	0,231	
Chlor	0,033	0,033	—	
Rückstand	13,115	—	—	13,115
Organische Reste	17,200	0,449	—	—
	100,000	1,095	19,439	13,115

Es hielt an Wasser zurück:

der Torf aus Meronitz	164	p.C.
" " " Gratzen (I.)	200	"
" " " Gratzen (II.)	166	"
" " " Ardennen	179	"
" " " Bruges	190	"
" " " Holland	212	"

Die wasserfassende Kraft des Torfes ist demnach eine sehr bedeutende; sie scheint mit der Menge der unzersetzten organischen Stoffe im Verhältnisse zu stehen, denn je mehr noch unzersetzte organische Stoffe der Torf enthielt, desto bedeutender war seine wasserfassende Kraft.

Die noch ganzen Pflanzenzellen üben hier wohl den grössten Einfluss aus, und selbst die Structur derselben ist nicht ohne Einfluss auf die wasserfassende Kraft des Torfes. Der aus dünnwandigen Zellen bestehende Moostorf hielt die grösste Menge Wasser zurück.

Verhalten gegen Wasserdampf.

Es wurde der wasserfreie Torf in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre gebracht, wobei sich die folgenden Daten über die Hygroskopicität der einzelnen Torfproben ergaben.

Es nahmen 100 Gewichtstheile des Torfes von:
Meronitz nach 72 Stunden 10,5 Gewichtstheile W
dampf auf.
Gratzen (I.) nach 72 Stunden 12,1 Gewichtstheile W
dampf auf.
Gratzen (II.) nach 72 Stunden 11,8 Gewichtstheile W
dampf auf.
Ardennen nach 72 Stunden 11,7 Gewichtstheile W
dampf auf.
Bruges nach 72 Stunden 10,8 Gewichtsth. Wasserdamp
Holland nach 72 Stunden 15,7 Gewichtsth. Wasserdamp

Es variiren bei verschiedenen Bestimmungen bei
cher Probe die Resultate nicht unbedeutend, wie dies
den drei einzelnen Bestimmungen bei Torferde von
nitz ersichtlich ist.

	Grm.	Grm.
20 Grm. Erde am Versuchstage mit Schale wogen	30,8	30,8
20 Grm. Erde nach 12 Stunden mit Schale wogen	31,0	31,1
20 Grm. Erde nach 24 Stunden mit Schale wogen	31,4	31,4
20 Grm. Erde nach 48 Stunden mit Schale wogen	32,8	32,9
20 Grm. Erde nach 72 Stunden mit Schale wogen	32,9	33,1

Weiter nahm die Torferde kein Wasser mehr au
nahm demnach die Torferde binnen 72 Stunden
beim 1. Versuch 10,5 p.C. Wasserdampf.
„ 2. „ 11,5 „ „
„ 3. „ 9,5 „ „

Die erhaltenen Zahlen sind demnach nur als beil
Zahlen anzusehen. Es sei nur bemerkt, dass die Torf
des Torfes von Holland nur 4 p.C. Wasserdampf in 7
aufnahm.

Verhalten gegen Ammoniak.

Es absorbirte der Torf
aus Meronitz 9,5 Gewichtsproc. Ammoniak.
„ Gratzen (I.) 10,0 „ „

aus	Gratzen (II.)	8,3	Gewichtsproc.	Ammoniak.
„	Ardennen	8,4	„	„
„	Bruges	10,3	„	„
„	Holland	11,9	„	„

Diese Versuche wurden in einem Apparat, wie ihn ihorn angiebt, durchgeführt. Die absorbirte Gasmenge uf 0° und 336 Linien Druck reducirt. Das Gewicht 1000 Grm. Ammoniakgas = 0,7707 Grm. Die obigen n sind immer das Mittel von 3 Bestimmungen. Wie lie einzelnen Bestimmungen variiren ist aus den foln Daten bei dem Meronitzer Torfe ersichtlich.

00 Grm. wasserfreie Torferde absorbirten

bei	I.	12611	C.C. Ammoniakgas.
„	II.	11983	„ „
„	III.	12400	„ „
Mittel		12,331	C.C. = 9,503 Grm. Ammoniakgas.

Bei feuchter Torferde war die Menge des absorbirten oniaks eine viel bedeutendere. 100 Grm. Torferde mit pC. Wasser absorbirten 16,623 Gr.

XXXV.

er Conservirung und technische Verwerthung des menschlichen Harnes.

Von

Prof. Alexander Müller in Stockholm.

(Fortsetzung von Bd. LXXXI, p. 481.)

Kurz nach Abfassung des vorausgehenden Aufsatzes le mir vom hiesigen Magistrat der Auftrag ertheilt, ge weitere Versuche über die vorgeschlagene Abscheig des Ammoniaks aus vergohrenem Harn auszuführen, hierbei gewonnenen Resultate sind in Nachstehendem sammengestellt.

1) Gährung und Destillation des Harnes.

Um ein Urtheil über die praktische Ausführbarkeit meines Vorschlags zu gewinnen, musste in einigermaassen grosser Scala gearbeitet werden. Betreffs Apparate und Lokal bot sich die beste Gelegenheit in der Fabrik dar, wo das städtische Gaswasser auf schwefelsaures Ammoniak ausgebeutet wurde. Weniger glücklich war man in Beschaffung des nöthigen Materials; in Ermangelung städtischer Pissoire musste man sich mit dem Harn begnügen, welcher in einer Strafanstalt gewonnen wird. Derselbe ist zwar rein aber zu Folge der mageren und zugleich salzreichen Kost der Sträflinge ausserordentlich verdünnt; er giebt kaum ½ p.C. Ammoniak.

Trotz der herrschenden Kälte kam der Harn bereits gährend in die Fabrik; um vollständig zu vergähren, wurde er in grosse, ungefähr 300 Liter fassende Fässer gefüllt, auf deren Boden ein spiralförmig gewundenes, circa 12 Mm. weites Gasleitungsrohr, sogenanntes englisches Compositionsrohr, angebracht war. Hierin geleiteter Wasserdampf brachte den eiskalten Harn binnen einer halben Stunde auf eine Temperatur von 36° C., von welcher der Inhalt des von allen Seiten mit Strohseilen und Strohdecken umgebenen Gährgefässes während 16 Stunden und ungeachtet der niedrigen Lufttemperatur auf 28° C. sank.

Der bereits angegohrene oder absichtlich mit Ferment versetzte Harn bedurfte indessen zur völligen Gährung keineswegs eine so lange Zeit; die Alkalescenz wurde vielmehr schon nach wenigen Stunden constant, und Harnstoff war dann nicht mehr aufzufinden.

Von so vergohrenem Harn wurden ungefähr 1000 Liter auf einmal der Destillation in den für Abtreibung des Ammoniaks aus dem Gaswasser benutzten Apparaten unterworfen. Die letzteren bestehen in grossen Holzbottichen, in welche nahe dem Boden Wasserdampf eingeleitet wird; sobald die vorher eingefüllte ammoniakalische Flüssigkeit auf den Siedepunkt gebracht, folgt das vorhandene kohlensaure Ammoniak dem frei durchströmenden Wasserdampf in die mit Kammerschwefelsäure (mit 58,1 p.C. Schwefelsäurehydrat)

Harns zum Ueberschäumen. Es mag ferner er-
erden, dass, sowohl bei der Gährung als bei der
ion, ein besonders unangenehmer Geruch sich *nicht*
ar machte, ein Punkt, in dem sich der Harn vor-
von dem Gaswasser unterscheidet, bei dessen De-
schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Blausäure
entwickelt werden. Auch der Destillationsrück-
ziemlich geruchlos.

Beispiel einer Destillation führe ich folgendes an:
November 1860 wurden 1000 Liter Harn destillirt
sen Ammoniak in 147,5 Kilogrm. Kammersäure
gen. Das Gewicht der Säure stieg auf 212,5 Kilogr.
m Ammoniakgehalt von 4,86 Kilogrm. (im Mittel
und 4,92 Kilogrm.), entsprechend 0,486 Kilogrm.
Liter; nach der Alkalescenz des Harns berechnet
'3 bis 0,478 Kilogrm.

der Destillationsrückstand allzeit stark sauer reagirt,
man, wenn übrigens Ammoniakverluste nicht statt-
etwas mehr Ammoniumsulfat erhalten, als sich
r Alkalescenz berechnet, dagegen nie eine dem
tstickstoffgehalte entsprechende Ausbeute, selbst

0,062 Grm. Bodensatz mit
 0,0084 Grm. Stickstoff und enthielt in
2,130 Grm. Verdampfungsrückstand des Filtrates
 0,077 Grm. Stickstoff als 0,094 Grm. Ammoniak
 0,033 „ „ in organ. Verbindung

2,192 Grm. Trockensubstanz mit
 0,1184 Grm. Stickstoff, hierzu
 0,8600 „ „ in obigen 1,045 Grm. Ammoniak.

 0,9784 Grm. Summa, wovon durch Destillation mindestens 87 p.C. gewonnen werden.

Bei Benutzung des Bodensatzes und bei Zerlegung der nicht flüchtigen Ammoniaksalze durch kohlensauren Kalk würde der Verlust nur 3,6 p.C. des Gesammtstickstoffs betragen.

2) Ausbeute an Ammoniak und Phosphorsäure.

Die eben mitgetheilten Destillationsversuche sind mehr qualitativer als quantitativer Art; die Zusammensetzung des Harns von einer Strafanstalt mit magerer oder auch reicher Kost kann ebensowenig als Harn von Bierhäusern massgebend sein für die Beschaffenheit des bei Weitem grösseren Harnquantums, das in Haushaltungen und Werkstätten erzeugt wird.

Um hierüber Aufschluss zu erlangen, wurden eine Anzahl Harnproben untersucht, welche an sehr verschiedenen Orten der Hauptstadt während des Herbstes 1860 aufgefangen worden waren, es war nach vollendeter Gährung die schliessliche Alkalescenz von 100 C.C. Harn angeblich

Nr.			Grm. Ammoniak
1	von ungenannter Quelle, Ende Oktober		0,787
2	„ vorgenannter Strafanstalt, Anfang Novbr.		0,517
3	„ „ „ etwas später		0,478
4	„ „ „	den 20. Novbr.	0,240
5	„ der Caserne auf Ladugaardsland	den 20. Novbr.	0,758
6	„ der Gewerbschule	den 20. Novbr.	0,670

*) Von verschiedenen Proben kenne ich die Bezugsquelle mit vollster Sicherheit, bei anderen muss ich auf die Zuverlässigkeit meiner Lieferanten vertrauen.

		Grm. Ammoniak.
einer Handwerkerfamilie	im Laufe des December	0,862
„ Arbeiterfamilie		0,697
„ Tischlerwerkstatt		1,040
der „Grossen Gesellschaft“		1,307
einer Brauerei		0,702
„ Schmiedewerkstatt		0,856
„ desgl.		0,872
verschied. Personen des Mittelstandes.		0,976
desgl.		1,029
desgl.		1,296
der Matrosencaserne		0,951
ungenannter Stelle		0,710
der medicinischen Akademie		1,045
einer Maurerfamilie		1,039
der Militairgesellschaft		0,190
einem Gelehrten		0,786

r haben hier Harnproben von verschiedenem Ammo-
alt vor uns, und die engen Beziehungen zwischen
und Ursprung sind nicht zu verkennen, z. B. Nr. 4,
3 mit magerer Kost auf der einen Seite und Nr. 19
mit reicher Kost auf der anderen Seite. Es liegt
nicht im Zweck unserer Untersuchung, diese Be-
en weiter zu verfolgen, sondern ein Bild von dem
n Reichthum des städtischen Harnes an Ammoniak
innen. Wir schliessen den Harn von der Strafanstalt
-4) von der Berechnung aus; ebenso Nr. 21, indem
ine aussergewöhnliche Verdünnung stattgefunden
en scheint; die Alkalescenz der übrigen 18 Harn-
ist nach der Vergährung im Mittel gleich 0,921 Gr.
iak (oder 1,525 Grm. Harnstoff) per 100 C.C. Nach
uf voriger Seite mitgetheilten Experimente ist der
ntstickstoffgehalt um ungefähr 13 p.C. höher ange-
n, wovon wenigstens 10 p.C. für die Landwirthschaft
gewonnen werden können. Rechnen wir aber zu obi-
ittelwerth von 0,921 Grm. Ammoniak per 100 C.C.
. oder 0,092 Grm., so erhalten wir die Zahl 1,013
oder bei Untersuchung auf 100 Gewichtstheile Harn
m spec. Gew. von 1,020) fast genau 1 p.C. Ammo-
rth; dieser Werth *dürfte mit einiger* Zuverlässigkeit

dem in Stockholm fallenden Harn überhaupt beigelegt z werden verdienen.

Ueber die Abscheidung der *Phosphorsäure* ist früher geäussert worden, dass sie im frischen Harn durch Zusat von löslichem Kalksalz und etwas Kalkhydrat vollständig erfolgt; wenn man den vergohrenen Harn mit Zusat von kohlensaurem Kalk (in gehöriger Zertheilung als Kreid u. s. w.) destillirt, wird es für die vollständige Ausfällung der Phosphorsäure in den meisten Fällen genügen, den Destillationsrückstand mit Kalkmilch alkalisch zu machen. Sollte schwefelsaure Magnesia billig zu haben sein, wie es jetzt an vielen Orten der Fall ist, so mag man dem Harn vor der Gährung etwa ½ p.C. davon zumischen; dadurch bildet sich phosphorsaure Ammoniaktalkerde, welche im mit entstehenden kohlensauren Ammoniak fast unlöslich ist. Dass man bei nachfolgender Destillation selbst bei hinreichendem Kalkzusatz etwas weniger Ammoniak erhält als ohne jenen Zusatz, ist bei Verwerthung für landwirthschaftliche Zwecke nicht als Verlust zu betrachten.

Die Quantität Phosphorsäure, welche in einer Harnprobe von der Ladugaardslandscaserne gefunden wurde, betrug nur 0,077 p.C. = 0,167 basischem Kalkphosphat; der Harn war mit bereits eingetretener alkalischer Reaction ins Laboratorium gekommen und hatte wahrscheinlich bis dahin schon einen Theil der Phosphorsäure abgesetzt.

Ein ganz frischer Harn von der medicinischen Akademie gab dagegen 0,226 p.C. Phosphorsäure = 0,49 p.C. basischem Kalkphosphat.

Unter den Angaben über die Zusammensetzung des in Leuchtgasfabriken gewonnenen Gaswassers findet man solche, welche den Ammoniakgehalt nicht höher als ¼ p.C. setzen (das Gaswasser von Stockholm scheint durchschnittlich 1,5 p.C. zu enthalten); wenn es lohnend ist, so schwaches Wasser auf Ammoniak zu verarbeiten, so darf man hoffen, dass auch der städtische Harn mit Vortheil für gleichen Zweck zu verwenden ist, indem er nach obiger Berechnung 3—4 p.C. schwefelsaures Ammoniak des Handels (mit 20—25 p.C. Ammoniakgehalt) liefern muss. Natürlich kommt es dabei hauptsächlich darauf an, dass man ein

ekehrter Richtung) in der Fabrik zu sammeln.

die Gährung braucht eine besondere Auslage nicht
chnung gebracht zu werden, da sie im allge-
Reservoir der Fabrik ausgeführt werden kann, da
lie nöthige Wärme im Destillationsrückstand ge-
st, und da ausserdem während der Gährung eine
ten deckende Menge Phosphat abfällt.

Ausführung des Planes für ganze Städte stösst
auf so grosse praktische Schwierigkeiten, dass man
r kommenden Generation überlassen muss, die aus-
mit besserer Einsicht in das Wesen und die Be-
(sowohl die gesundheitsgefährliche als nationalöko-
wichtige) der menschlichen Auswurfsstoffe, sich all-
nicht nur zweckmässigerer Apparate als bisher zur
ng jener bedient, sondern auch dieselben in ver-
r Weise benutzt. Wenn man gelernt haben wird,
einen Theil der ängstlichen Aufmerksamkeit, die man
lichen Bedürfnissen im Ganzen widmet, auf unseren
and zu richten, dann erst sind die Bedingungen für
ionelle Lösung der Frage von der Reinhaltung grös-
ädte gegeben. Für jetzt hat man sich auf Straf-
n, Casernen, Fabriken u. s. w. zu beschränken.



Der wichtigste Punkt hierbei ist, die für Aufsammlung des Harns dienenden Gefässe fermentfrei zu erhalten; es geschieht diess am Einfachsten durch Ausdämpfen oder Abbrühen mit heissem Wasser. Die später zu erwähnenden chemischen Mittel sind nur ausnahmsweise anzuwenden. Eine eigentliche Conservirung kommt nur in Frage wo Harn während einer längeren Zeit in den Wohnungen aufbewahrt werden muss. Obgleich dieser Fall der seltnere ist, so dürften doch nachstehende Versuche, welche über die Conservation des Harns bei verschiedener Behandlung angestellt worden sind, ein allgemeineres Interesse beanspruchen.

Als Material zu den Versuchen diente frischer Harn, der in der medicinischen Akademie in völlig reinen Gefässen gesammelt worden war. Je 1 Liter davon wurde in reinen Glasflaschen wie folgt verwahrt:

Nr.	Flasche.	Conservirender Zusatz.			Volum.
1	offen.	9,75	Grm.	Zinkvitriol.	Durch Zusatz von Wasser wurde das Vol. auf 1030 C.C. gebracht.
2	desgl.	8,47	„	Kupfervitriol.	
3^a	desgl.	9,44	„	Eisenvitriol.	
3^b	verstöpselt.				
4	offen.	4,53	„	Ferridsulfat (Fe_2O_3, 3 . SO_3).	
5	verstöpselt.	6,39	„	rohe Carbolsäure.	
6	offen.	3,33	„	Schwefelsäurehydrat.	
7	desgl.	10,57	„	Salpetersäure.	
8	desgl.	11,34	„	Salzsäure.	
9	desgl.	1,90	„	Calciumoxyd.	
10^a	desgl.	16,14	„	Natronlauge.	
10^b	verstöpselt.				
11^a	offen.	ohne Zusatz.			
11^b	verstöpselt.				
12	offen.	10,76	„	Kalialaun.	

In quantitativer Hinsicht stehen die gewählten conservirenden Zusätze im Verhältniss der Aequivalente, da 3,33 Grm. Schwefelsäurehydrat, eine Menge, welche in früheren Conservationsversuchen sich hinreichend wirksam gezeigt hatte, ziemlich genau $\frac{1}{15}$ Aeq. (1 Aeq. Wasserstoff = 1 Grm. gesetzt) ausmachen, so kann man die Menge obiger Zusätze als $\frac{1}{15}$ Aeq. per Liter Harn aufführen. Die benutzte *10,57* Grm. Salpetersäure z. B. enthielten 3,7 Grm. wasserfreier Salpetersäure (NO_5), also nahezu $\frac{54}{15}$ = 3,6 Grm.

Die verwendete „rohe Carbolsäure“ war Steinkohlentheeröl, was bei dem Siedepunkt des Phenylalkohols aufgefangen worden war.

Die hier aufgeführten Zusätze wurden gewählt, weil sie sich durch Billigkeit und leichte Zugänglichkeit auszeichnen, und dabei ohne Gefahr zu handhaben sind. Aus diesem Grunde wurden namentlich Arsen- und Quecksilberverbindungen von den Experimenten ausgeschlossen. Chlorkalk kann nicht in Betracht kommen, wo es sich um Erhaltung des Harnstoffs resp. Ammoniaks handelt.

Anfänglich, d. i. von Mitte December 1860, waren die Flaschen in der Vorrathskammer des Laboratorium bei ungefähr 5° C. aufgestellt; den 21. December wurden sie in den unter der Diele des analytischen Laboratorium angebrachten Keller übergesiedelt. Die Temperaturschwankungen sind daselbst, wie man bald ersehen wird, sehr unbedeutend. Ueber die Dauer der Conservirung, bezüglich den Verlauf der Gährung giebt nachstehende Tabelle Aufschluss.

Tag.	Temperatur.	Nr.	Ammoniak in 100 C.C. gefunden. Grm.	Ammoniak in 100 C.C. corrigirt*). Grm.	Bemerkungen.
1860. 29. Decbr.	7°	11b	—	—	bereits gährend, die übrigen noch frisch.
		11a	—	—	
1861. 3. Januar	7°	11b	0,904	0,904	
		11a	0,606	0,606	
		10b	0,320	0,207	
		9	—	—	und 10a in starker Gährung.
12. Januar	7°	11b	0,904	0,904	der grösste Theil des zugesetzten Kalkes ist als kohlensaurer abgeschieden worden; ein kleinerer Theil hat zur Neutralisation der vorhandenen Säuren (Phosphorsäure, Milchsäure etc.) beigetragen; daher der scheinbar hohe Ammoniakgehalt.
		11a	0,903	0,903	
		9	0,963	0,963	
		10a	1,018	0,905	
		10b	0,516	0,405	

*) Mit Berücksichtigung der durch die Zusätze bedingten Steigerung oder Verminderung in der Alkalescenz des auf 1020 C.C. verdünnten Harns.

Tag.	Temperatur.	Nr.	Ammoniak in 100 C.C. gefunden. Grm.	Ammoniak in 100 C.C. corrigirt. Grm.	Bemerkung
18. Januar	8°	11b	0,950	0,950	
		11a	0,949	0,949	
		9	0,963	0,963	scheint durch Abdu
		10a	1,021	0,908	Aetzammoniak be(
		10b	1,055	0,942	Alkalescenz verlore
25. Januar	7°	1	—	—	—8 und 12 frisch und genommen eine sch bung in 3a, 3b und 5 ginnt die Schimmelb
Februar bis März	7° bis 8½°	do.	—	—	kaum merkbare Verän(
15. März	8½°	3a	—	—	3b, 4 und 5 mit Schimr
22. März	8°	4	—	—	an der Oberfläche schw
28. März	8½°	12	—	—	mit dicker Schimmeldc aus alkalisch, wurde um Ammoniakverl. z
		3a	—	—	an der Oberfläche schv Tiefe stark sauer.
5. April	9°	4	—	—	durchaus alkalisch, ' stöpselt.
		3a	—	—	an der Oberfläche nei gens sauer.
		5	—	—	nur noch schwach sau(
13. April	9°	3a	—	—	an der Oberfläche alkal schüttelt schwach sa verstöpselt.
		12	—	—	durchaus alkalisch abe1
20. April	9½°	12	0,865	0,978	
		4	0,779	0,892	
		3a	0,069	0,182	trüb.
25. April	9½°	12	0,865	0,978	1,039 Grm.*) Ammonial
		4	0,857	0,970	0,989 „ *) sing's
		3a	0,105	0,218	
29. April	9½°	3a	0,029	0,142	
24. Juni	13°	4	0,897	0,910	1,111 Grm.*) Ammoniak
		3a	0,860	0,973	0,990 „ *) sing's
		6	0,864	0,977	mit starker Schimmel(
		8	0,027	0,140	
		5	—	—	und 7 an der Oberflä(übrigens sauer.
1. Juli	14°	6	0,866	0,979	
		8	0,053	0,166	
		5	—	—	alkalisch, wurde verstö

*) Da die ausgefällten Oxyde und namentlich Thonerde Schwefelsäu(*reissen*, so wurden in Schlösing's Apparat einige Controlversuche angestel *angegebenen Gründen* muss der so gefundene Ammoniakgehalt den du(*trirung berechneten* um Etwas übersteigen.

	Temperatur.	Nr.	Ammoniak in 100 C.C. gefunden. Grm.	Ammoniak in 100 C.C. corrigirt. Grm.	Bemerkungen.
	14°	6	0,900	1,013	
		8	0,867	0,980	
	16°	6	0,920	1,033	
		8	0,916	1,029	
	16°	8	0,920	1,033	
		7	—	—	fast neutral, wurde verstöpselt.
st	17°	8	0,912	1,025	
		7	0,055	0,168	
ust	17°	7	0,787	0,900	
ust	17°	7	0,894	1,007	
		1	—	—	und 5 an der Oberfläche neutral, übrigens schwach sauer.
ust	16°	7	0,934	1,047	enthielt etwas salpetrige Säure.
		2	—	—	nur noch schwach sauer, wurde verstöpselt.
)r.	15°	7	0,947	1,060	
tbr.	14½°	7	0,938	1,051	
		2	—	—	saurer als den 25. Aug., wurde wieder geöffnet.
tbr.	15°	5	—	—	schwach alkalisch.
		1	—	—	und 2 an der Oberfläche neutral, übrigens schwach sauer.
br.	13°	5	0,053	0,053	trüb.
		3b	—	—	neutral, schwarzgrüne Fällung.
tbr.	11½°	3b	0,238	0,331	
		5	0,060	0,060	
		1	—	—	u. 2 waren an d. Oberfläche stark verschimmelt und alkalisch, schäumten beim Umschütteln stark auf und zeigten dann schwach saure Reaction; wurden verstöpselt.
cbr.	10°	3b	0,864	0,977	
		5	0,082	0,082	
		1	—	—	u. 2 schwach alkalisch, klar; Gährung anscheinend weniger lebhaft als im October.
ı. ıuar	8½°	3b	0,897	1,010	
		5	0,098	0,098	
		2	—	—	kaum wahrnehmbar alkalisch.
		1	—	—	fast neutral, brauner Bodensatz.
rz	9°	3b	0,897	1,010	
		5	0,090	0,090	
	14°	3b	0,901	1,014	
		5	0,090	0,090	
tbr.	12°	5	—	—	bei Weitem nicht vollständ. vergohren.
		1	—	—	u. 2 nur äusserst wenig vergohren.

Nachtrag. Der früher erwähnte Kuhharn, welcher 3. April 1860 mit Schwefelsäure versetzt und zur Ver rung aufgestellt wurde, zeigte im Herbst 1862, also i 2½ Jahren, folgende Beschaffenheit:

Nr.	mit	Schwefelsäure	Beschaffenheit	
Nr. 1	mit 0,2 p.C.	Schwefelsäure	pechartig eingetrocknet, neutr	
„ 2	„ 0,33 „	„	syrupartig	mit Krystallen von Hippurs.
„ 3	„ 0,5 „	„	etwas dünnflüssiger,	
„ 4	„ 1,0 „	„	noch dünnflüssiger,	
„ 5	„ 2,0 „	„	unbedeutend verdunstet,	
„ 6	„ 4,0 „	„	noch weniger verdunstet,	keine Kryst., völlig frisch
„ 7	„ 6,0 „	„	anscheinend nicht verdunstet,	

Bezüglich der Zeitdauer, binnen welcher Zeit die schieden behandelten Harnportionen vergohren*), g nachstehender Auszug aus obiger Tabelle einen leic Ueberblick.

Es war als vergohren zu betrachten:

Nr.	mit Zusatz von	Flasche	vor dem	binnen Wochen	
11b	Nichts	verstöpselt	3. Jan. 1861	3	
11a	Nichts	offen	12. „ „	4	
9	Kalkhydrat	desgl.	12. „ „	4	
10a	Natronhydrat	desgl.	12. „ „	4	
10b	desgl.	verstöpselt	18. „ „	5	
12	Kalialaun	offen	20. Apr. „	19	
4	Ferridsulfat	desgl.	25. „ „	20	
3a	Eisenvitriol	desgl.	24. Juni „	27	
6	Schwefelsäure	desgl.	24. Juni „	27	
8	Salzsäure	desgl.	15. Juli „	30	
7	Salpetersäure	desgl.	25. Aug. „	36	
3b	Eisenvitriol	verstöpselt	20. Dec. „	53	
5	rohe Carbolsäure	offen	20. Okt. 1862	96	unvollständi
2	Kupfervitriol	desgl.	20. Okt. 1862	96	wenig
1	Zinkvitriol	desgl.	20. Okt. 1862	96	wenig

Die Ergebnisse, welche wir aus unseren Versu ableiten sind:

*) Obwohl hier Conservation und nicht Vergährung die H sache ist, so lässt sich doch die conservirende Kraft der vers denen Agentien am besten nach der durch sie bewirkten Ver rung in der Vergährung beweisen.

ünstigen, indem sie die dem frischen Harn eigen-
he saure Reaction aufheben. Selbst stärkere Alka-
rühren das Harnferment wenig.

Saure Zusätze wirken im Allgemeinen als Gift auf
rnferment, entgegensetzt dem Alkoholferment, wel-
hon von schwacher Alkalescenz sehr leidet und zu
er Entwickelung eine gewisse Acidität verlangt.
freie Kohlensäure wirkt gährungshemmend und in
lchsäuregährung, welche frischer Harn zunächst
uft, bedient sich die Natur der einfachsten Harn-
ation, freilich nur für kürzere Zeit.

Die sauren Conservationsmittel wirken *nicht im Ver-
der Aequivalente;* die mit den Säuren verbundenen
iussern einen theils *abschwächenden*, theils *verstärkenden*
s auf das Conservirungsvermögen der freien Säure.

Unter den *freien Säuren* hat sich Schwefelsäure als
iwächsten, Salpetersäure am wirksamsten gezeigt.
chtlich der Bedeutung, welche Salpetersäure für das
nwachsthum hat, ist dieses Resultat ein unerwartetes.

Abschwächend auf die Schwefelsäure hat Thonerde
lialaun) und Eisenoxyd gewirkt; ebenso das Eisen-
in der offenen Flasche, wo es sich allmählich oxy-
onnte.

8) Die *Carbolsäure* hat sich conform den in Frankreich gemachten Erfahrungen als eins der besten Conservations-mittel bewährt; ihre Wirkung ist natürlich verschieden von der einer gewöhnlichen Mineralsäure und scheint an Erfüllung gewisser Bedingungen geknüpft zu sein.

9) Die allmähliche Zersetzung des Harnstoffs durch Harnferment betrachtend, wird man zu der Annahme geleitet, dass der erste Anlass zur Gährung in den durch die Luft zugeführten Hefensporen zu suchen ist, welche in Berührung mit dem Harn sogleich ihre eigenthümlichen Wachsthumsperioden zu durchlaufen beginnen. Unter günstigen Verhältnissen (reiner Harn, neutrale oder schwach alkalische Reaction, 36° Wärme) entwickelt sich das Ferment ausserordentlich schnell und die Harngährung ist in wenig Stunden vollendet. *Abschluss der Luft* erscheint für den Verlauf einer solchen normalen Gährung als ziemlich gleichgültig. Wo sich jedoch der Entwickelung des Hefepilzes Hindernisse in den Weg stellen, hat der unbeschränkte Zutritt der Luft seine Bedeutung. Manche Hindernisse werden durch die Luft selbst beseitigt. Durch die atmosphärische Kohlensäure wird Aetzkalk als unlösliches Carbonat abgeschieden; Alkalihydrate werden gleichfalls kohlensauer und weniger ätzend für die Fermentvegetation. Eisenoxydul wird oxydirt. Flüchtige Substanzen (Aetzammoniak, Carbolsäure) verdunsten und der Harn kehrt mehr oder weniger in seinen ursprünglichen für Gährung günstigeren Zustand zurück.

Der ungehemmte Zutritt der Luft erlaubt ferner eine ununterbrochene Zufuhr von Fermentsporen, und in dieser Beziehung ist er von Werth selbst für Harn, dessen conservirende Zusätze kaum von der Luft beeinflusst werden. Bei der Lebensfähigkeit der kryptogamischen Organismen werden für die Tödtung ganz ausserordentlich starke Actionen erfordert; in den Fällen unserer Harnconservationsversuche haben wir es wohl hauptsächlich nur mit einer Beschränkung auf embryonale Lebensthätigkeit des Fermentes zu thun, zufolge welcher die Bildung von kohlensaurem Ammoniak nur äusserst langsam vorschreitet, sowie auch die hierdurch bedingte Beseitigung des Gährungshinder-

sses — Sättigung der Mineralsäuren und ätzenden Alka-n, Abscheidung schädlicher Oxyde. Werden dagegen fort-ährend lebensfrische Fermentsporen zugeführt, so schiessen ese gewissermaassen Bresche und setzen dann mit ver-nter Kraft ihre umwandelnde Thätigkeit fort. Auf ein lches Verhalten deutet die Beobachtung, dass die mit uren Zusätzen conservirten Harnproben immer *zuerst an r Oberfläche* neutralisirt und alkalisch werden, sowie auch ne Verstöpselung*) in diesem Stadium der unvollständigen ittigung die weitere Gährung verzögerte. Wenn es sich stätigen sollte, dass unvermischter Harn in verstöpselten laschen leichter gährt als in offenen Gefässen, so mag der rund darin gesucht werden, dass mit Ausschliessung der uft die Selbstconservirung durch Säurung erschwert wird.

10) Bei Benutzung der in unserem Versuche erprobten *nservirungsmittel in dem täglichen Leben* ist hauptsächlich afür zu sorgen, dass die zur Leitung oder Aufnahme des larns dienenden Geräthschaften möglichst frei von Fer-entwucherungen gehalten werden, desgleichen, dass alle Theile des zu verwahrenden Harnes mit dem Conservirungs-mittel in Berührung kommen. Die Geräthschaften sind von Zeit zu Zeit mit Dampf auszukochen oder mit sie-endem Wasser, oder concentrirten Säuren oder ätzenden lkalien zu waschen. Um eine innige Mischung des Harns it dem Conservationsmittel zu sichern, müssen besondere echanische Vorkehrungen getroffen werden. Bei Anwen-ung von Carbolsäure z. B. ist anzurathen, zwischen dem issoirbecken und dem vor Verdunstung geschützten Harn-hälter eine mit Carbolsäure beschickte Florentiner Flasche nzuschalten, durch welche der Harn zu passiren hat. Bei Wasser löslichen Zusätzen ist für ein allmähliches Zu-römen zu sorgen. In einem Zuber, auf dessen *Boden* die rechnete Menge Schwefelsäure ausgeschüttet worden ist, nn sich ein grösserer Theil des von oben allmählich zu-essenden Harns von der Vermischung mit Schwefelsäure

*) Und somit Ausschliessung der in Kellerräumen massenhaft twickelten Sporen; in trocknen Zimmerräumen ist die Erscheinung lleicht weniger auffällig.

frei halten und schnell vergähren, wenn nicht mechanisc nachgeholfen wird; vielleicht genügt es, den Harn von *Boden aus* zufliessen zu lassen.

Ueber die Quantität der anzuwendenden Zusätze lassen sich bestimmte Vorschriften nicht geben, hierbei sind Temperatur, Lokalität und selbst individuelle Disposition von wesentlichem Einflusse. Beispielsweise erwähne ich, dass Casernenharn, während der Nacht in ganz neuen Zinkgefässen aufgefangen, am Morgen bereits sich in voller Gährung befand.

4) Vergährung conservirten Harnes.

Obwohl bei einem geordneten Betrieb der Harndestillation nur ausnahmsweise conservirter Harn zur Verarbeitung kommen wird, so schien es mir doch wünschenswerth zu erfahren, welche Hindernisse das benutzte Conservirungsmittel für die beschleunigte Gährung bereitet.

Zusatz von Säuren kann leicht durch Neutralisation mit Kalk unschädlich gemacht werden.

Unter den übrigen Zusätzen hat der Eisenvitriol die Wahrscheinlichkeit der allgemeinsten Anwendung für sich und desshalb wählte man zum Gegenstand der Untersuchung einen Harn, welcher durch 1 p.C. Eisenvitriol während 6 Wochen frisch erhalten worden war.

Man experimentirte mit 2 Portionen dieses Harnes, die eine (a) erhielt einen für Bindung der Schwefelsäure hinlänglichen Zusatz von Kalkhydrat, sie wurde darauf, wie auch die andere (b), mit Harnferment von einer früheren Gährung vermischt und bei einer zwischen 15° (des Nachts) und 36° (des Tages) wechselnden Temperatur gehalten.

Portion a zeigte bereits nach 2 Tagen einen ziemlichen Ammoniakgehalt und war binnen einer Woche vergohren, mit 0,786 p.C. Ammoniak.

Portion b bedurfte 3 Tage um alkalisch zu werden und gab selbst nach ferneren 7 Tagen nur 0,721 p.C. Ammoniak.

Vergährung von vitriolisirtem Harn stösst also auf nige Schwierigkeit, doch ist auch 1 p.C. Eisenvitriol ein starker Zusatz, wie er für kurzdauernde Conservirung cht nöthig ist.

XXXVI.

Ieber landwirthschaftliche Verwerthung der menschlichen Fäces.

Von

Prof. A. Müller.

Es fehlt nicht an Versuchen, die menschlichen Excreente massenhaft in verkäuflichen Dünger zu verwandeln nd damit sowohl die grossen Städte von ihrer Production u befreien, als der Landwirthschaft das vielverlangte Rohmaterial zu neuer Pflanzenerzeugung wieder zu erstatten; rotzdem ist man weit davon entfernt, das Problem gelöst u haben. Entweder hat man, in der Absicht, den Latrinenihalt auf billigste Weise aufzutrocknen, sei es durch Comostirung mit an und für sich werthlosen Stoffen, sei es urch freiwillige Verdunstung ohne schützende Zusätze nter freiem Himmel, einen Dünger erzeugt, dessen Werth ı keinem Verhältniss zu den Unkosten der Verfrachtung is auf den Consumtionsplatz steht; oder, wenn ein Product on untadelhafter Beschaffenheit geliefert wurde, so überiegen die Darstellungskosten den Handelswerth der Waare.

In der That mag auch die Lösung des Problems, mit usnahme für wenige besonders begünstigte Städte, unmögch sein, wenn man sich nicht ein besseres Rohmaterial chaffen kann, und zwar durch Freihaltung der festen Exremente von Harn, wie es durch Marino's Klosett beabichtigt wird. Auf welchem Wege die allgemeine und

zweckgemässe Benutzung dieser Apparate*) einzuführen ist, darüber mögen die städtischen Behörden rathschlagen; wir wollen, um die Frage zu beantworten, versuchen, wie aus harnfreien und frischen Fäces ein möglichst billiges handtierliches und concentrirtes Düngemittel gewonnen werden kann?

Concentrirt heissen Düngemittel, wenn sie viel assimilirbare Stickstoff- und Phosphorsäureverbindungen enthalten; handtierlich, wenn sie trocken, leicht pulverisirbar und nahezu geruchlos sind; billig, wenn ihre wirksamen Bestandtheile am Consumtionsorte weniger kosten als in den gangbaren Handelswaaren, z. B. im Guano, Knochenmehl u. s. w.

Die Fäces bestehen hauptsächlich aus unverdauten Speiseresten, enthalten 20—25 p.C. Trockensubstanz, also 80—75 p.C. Wasser und bilden frisch eine dicke teigige Masse, welche jedoch mit eintretender Fäulniss, bei gehinderter Verdunstung dünnflüssig wird. Der Düngerwerth**) besteht im Gehalt von 1 p.C. Stickstoff, in leicht veränderlicher organischer Verbindung, und 2 p.C. Phosphate; die Zusammensetzung wechselt natürlich etwas nach der Kost. Im wasserfreien Zustande sind die menschlichen Fäces gleichwerthig mit den Oelkuchen, aber einfache Trocknung durch Sonnenwärme erfolgt so langsam, dass vor Abschluss eine zerstörende Fäulniss eintritt oder im günstigeren Fall ein pestilentialischer Geruch verbreitet wird; und Trocknung durch künstliche Wärme ist in der Regel zu theuer.

Die Lufttrocknung wird durch mancherlei Zusätze wesentlich erleichtert; Torfkleie, Sägespäne, Asche von Braun- und Steinkohlen u. s. w. würden recht zweckmässige Auftrocknungsmittel sein, wenn sie nur etwas höheren Dünger-

*) In Stockholm sind einige Tausende solcher Klosette aufgestellt und machen sich immer beliebter; das Letztere gilt von den meisten Städten des Nordens.

**) Wenn man sich einmal an eine mehr naturwissenschaftliche Auffassung der Verdauungserscheinungen gewöhnt haben wird, können die (unverfaulten) Speisereste vortheilhaftere Verwendung finden für Ernährung mancher Thiere, z. B. in der Fischzucht, als für die der Pflanzen.

n geschätztes Düngemittel, das massenhaft verwen-
rd und noch mehr verwendet zu werden verdient.
chnet sich dadurch aus, dass er beim Löschen 80 p.C.
r und darüber, theils chemisch, theils mechanisch bin-
d ausserdem 22—27 p.C. Wasser zur Verdampfung
Ueber die Anwendbarkeit des ungelöschten Kalkes
rgestellten Zweck sind während des Herbstes 1860
e Versuche angestellt worden.

Man vermischte während 12 Tage die täglichen
eines Mannes von mittlerem Körperbau und Alter
nach der Entleerung mit gröblich zerstossenem Kalk
einem Kohlenpulver. Der Fäcesgeruch verschwand
blicklich, der Kalk begann sich zu löschen und vor

Anders gestalten sich die Verhältnisse auf dem Lande und
schon in kleineren Städten, indem hier der Düngerproducent
ler zugleich der Consument ist oder diesen wenigstens in
er Nachbarschaft hat. Bei dieser Sachlage kann nicht genug
e Kompostirung aufmerksam gemacht werden, welche sich
Hrn. Hj. Kylberg's Vorgang in höchst erfreulicher Weise
n schwedischen Landgütern schnell verbreitet. Zum Auffangen
mischten Excremente dient ein auf niedrigen Rädern und
en leicht beweglicher Kasten, geräumig genug, um nicht nur
hrend einer Woche sich sammelnden Auswurfsstoffe aufzunehmen,

Auffüllung der nächsten Ausscheidung hatte man eine zie lich geruchlose, trockne, grobpulvrige Poudrette. Die qua titativen Verhältnisse waren: 2334 Grm. Fäces (194 Gr per Tag) wurden gemischt mit 35 p.C. Kalk und 2 p. Kohlenpulver, und gaben 125 p.C. Poudrette, hatten de nach bei freiem Luftzutritt in dem kühlen Magazin d Laboratorium 12 p.C. Wasser durch Verdampfung verlor

b) In einem sich anschliessenden Versuch wurden d Fäces von 19 Tagen in gleicher Weise behandelt und zw so, dass 4291 Grm. Fäces (216 Grm. per Tag) mit 36 p. Kalk und 0,9 p.C. Kohlenpulver gemengt wurden. D Poudrette wog 122,6 p.C. vom Gewichte der Fäces un waren demnach 14,3 p.C. Wasser verdampft. Trotz de geringen Menge Kohlenpulver war dennoch die Desinfectio vollständig.

Die chemische Zusammensetzung dieser letzteren Po drette war:

49,4 p.C. Wasser nebst etwas Kohlensäure;
19,5 „ organische Substanz mit
7,00 p.C. Proteïn = 1,12 p.C. Stickstoff;
2,63 „ Fettsäuren und etwas Fett;
9,87 „ andere stickstofffreie Substanz;
2,7 „ Fäcesasche mit 0,78 p.C. Phosphorsäure;
28,4 „ Kalk nebst dessen Beimischungen.
100,0 p.C.

0,78 p.C. Phosphorsäure entsprechen 1,7 p.C. basische Kalkphosphat. Der Gehalt an Fäcesasche ist aus weit unten mitgetheilten Analysen abgeleitet worden. Die i Aether löslichen organischen Stoffe hatten die grösste Aeh lichkeit mit Margarinsäure.

Die unter a) gewonnene Poudrette hielt 1,2 p.C. Stic stoff; sie hat im Verlauf von 2 Jahren im sonnenfreie Magazin des Laboratorium, aufbewahrt in einem freihänge den Sacke, 33,2 p.C. an Gewicht verloren — die Differen des abgedunsteten Wassers und der absorbirten Kohle säure. Sie enthielt nach dieser Zeit noch etwas Kalkhydra aber keine merklichen Mengen Salpetersäure.

Bei der Mischung der frischen Fäces mit Kalk en wickelt sich eine höchst unbedeutende Menge Ammonia

der Gehalt an diesem Stoff ist in der That ein sehr geringer, wie besonders angestellte Beobachtungen zeigen. Es gaben nämlich frische Fäces*) im Schlösing's Apparat:

Nr.	erst entleerter a) p.C.	letzt entleerter Theil b) p.C.		während
1	0,24	0,10	Ammoniak	11 Tage
2	0,17	0,11	„	10 „
3	0,13	0,06	„	15 „
4	0,056	0,010	„	3 „

Bei Nr. 1 und 2, namentlich von dem erst entleerten Theil, wurde die Substanz nur langsam von der Alkalilauge durchdrungen und ist desshalb zu befürchten, dass die Fäces im Apparat selbst einer theilweisen Fäulniss anheimgefallen sind. Die zu Nr. 3 und 4 gehörenden Portionen wurden zuerst unter und mit Wasser völlig zerrührt. Man darf hiernach vermuthen, dass frische Fäces im Mittel weniger als 0,1 p.C. Ammoniak enthalten. Die Beschaffenheit der Verdauung und die Zeit des Verweilens im Darmkanal sind jedenfalls von Einfluss hierauf.

Uebrigens wurde gefunden:

Bestandtheile.	Nr. 3a	Nr. 3b	Nr. 4a	Nr. 4b	im Mittel.
	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
Wasser	70,80	80,90	75,10	83,06	77,46
Organische Substanz	25,84	16,88	22,04	14,72	19,88
Asche	3,36	2,22	2,86	2,22	2,66
Sa.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

In 100 Gewichtstheilen Trockensubstanz fand sich

	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
Asche	11,5	11,6	11,5	13,0	11,9

Der Gehalt an Sand belief sich im Mittel auf

0,16 p.C. an frischen Fäces,
0,76 „ an wasserfreien Fäces,
5,87 „ an Asche.

*) Sie haben häufiger *eine saure als alkalische* Reaction.

Der Sand kann vom Genusse theils grüner Gemüse, theils des Mehles und ähnlicher zwischen Mühlsteinen zerkleinerter Pflanzensubstanz herrühren.

Die Umstände haben bis jetzt noch nicht erlaubt, mit grossen Quantitäten harnfreier und frischer Fäces zu experimentiren. Das Material, was im Herbste 1860 zu Gebote stand, war theils harnhaltig, theils war es durch lange Verwahrung in den Klosettonnen stark angefault; trotzdem hat man es, in Ermanglung besseren, zu den Versuchen c) und d) verwendet.

c) 533 Pfd. Excremente wurden mit
259 „ Kalk (= 48,6 p.C.), welcher in Stücken von der Grösse der Chausséesteine zerschlagen war, schichtenweise in einem flachen Holzkasten gemengt. Der Kalk begann alsbald sich mit bedeutender Wärmeentwicklung zu löschen und mit Ammoniak beladener Wasserdampf entströmte reichlich beim Umrühren; die ganze Masse wurde binnen Kurzem trocken pulverig. Am folgenden Tag noch war die Poudrette warm; sie wog 736 Pfd. und hatte also 56 Pfd. durch Verdampfung verloren = 10,5 p.C. der Excremente und 21,6 p.C. des Kalkes. Die Poudrette wurde nicht analysirt, weil sie sich zu stark erwärmt hatte.

d) 518 Pfd. Excremente wurden mit
136 „ Kalk = 26,2 p.C., zu kleinen Stücken zerschlagen, auf der Holzdiele eines Schuppens allmählich gemengt. Nach 36 Stunden wog die Poudrette 604 Pfd., wornach ein Verlust von 9,8 p.C. der Excremente und 37 p.C. des Kalkes stattgefunden hatte, grössten Theils durch Verdunstung, etwas aber auch durch Abfliessen. Die Erwärmung war unbedeutend. Die Poudrette bildete eine bräunliche Masse, ähnlich dem halbtrocknen Ziegelthon, so dass sie in Säcken oder Körben transportabel war. Geruch*) urinös.

---

*) Der widerwärtige Geruch faulender Fäces tritt nach Säurezusatz noch weit energischer hervor, wird aber durch Kalk in einen erträglichen Seifengeruch verwandelt.

Die Analyse ergab für 100 Theile

Wasser	65,0	p.C.
organische Substanz	15,8	„
Mineralstoffe	19,2	„

In der organischen Subtanz sind enthalten 0,87 p.C. ickstoff, wovon 0,14 p.C. in Form von 0,17 p.C. Ammoniak, ch einer Bestimmung in Schlösing's Apparat. Der halt an fetten Säuren (und Fett) betrug 2,5 p.C. Die neralstoffe bestehen hauptsächlich aus Kalk mit nahezu p.C. Kalkphosphat.

Bei Verarbeitung harnhaltiger und angefaulter Fäces rd man darauf Bedacht zu nehmen haben, das vorhanne Ammoniak zu binden — vielleicht einfach durch Einichtung von sauren Stoffen (mit Schwefelsäure getränkte rfkleie, Kohlenpulver, Superphosphat u. s. w.) in den alkcompost. Uebrigens ist die Kalkmenge möglichst zu schränken und die völlige Austrocknung der Poudrette rch atmosphärische Wärme zu bewerkstelligen, in Compsthaufen, welche vermittelst eingelegter Drainröhrenstränge ner lebhaften Ventilation ausgesetzt oder in Trockenhäusern, welche nach Art der schwedischen Getreideschrauben*) gebaut sind.

Betreffs des Kostenspunktes berechnen wir den Werth der Poudrette nur nach dem Gehalt an Stickstoff und Kalk, nd zwar

1 Pfd. Stickstoff in leicht löslicher Verbindung zu	7,5	Sgr.
1 „ ungelöschten Kalk	0,125	„

---

*) Die schwedischen „Spanmaalsskrufvar" sind thurmartige Gebäude mit vielen horizontalen, querdurchgezogenen und rechtwinklig sich kreuzenden Balken; einige Fuss über dem Erdboden ist statt der Diele eine Art Trichter angebracht, dessen Spitze durch einen Schützen verschliessbar ist. Vermittelst der Rinnen, welche in dem von obenher eingeschütteten Getreide unter den Querbalken sich bilden, und mit Luftlöchern in den Wänden des Thurmes communiciren, findet eine fortwährende Ventilation statt; Abzapfung einer geringen Menge Getreide aber durch die Trichteröffnung setzt das gesammte Getreide in Bewegung, *viel gleichmässiger* als das Umstechen auf *den gewöhnlichen Getreideböden.*

Hiernach beträgt der Werth von 120 Pfd. Poudrett dargestellt aus

100 Pfd. Excrementen mit 1 Pfd. Stickstoff	7,5	Sgr.
33,3 „ Kalk	4,17	„
mit Verdampfung von 13,3 Pfd. Wasser, in Sa.	11,67	Sgr.
oder per Centner nahezu	10	Sgr.

Die geringe Differenz wird mehr als gedeckt durc den Gehalt an Phosphaten und Kali.

Wenn dem Käufer der Kalk in der Poudrette zu de Marktpreis des gebrannten Kalkes angerechnet wird, z. I für 12,5 Sgr. per Centner, so verbleiben 7,5 Sgr. für de Ankauf und Verarbeitungskosten von 1 Centner Excremen ten. Da die letzteren sehr unbedeutend sind, so schein mir die Darstellung der Kalkpoudrette überall ein seh lohnendes Unternehmen zu sein, wo man grössere Menge harnfreier und frischer Excremente nahezu kostenfrei in d Fabrik geliefert bekommen kann.

Stockholm im November 1862.

XXXVII.
Ein Beispiel der Graham'schen Dialys aus der Milchwirthschaft.

Von

Prof. A. Müller.

Bei der Bereitung der Butter hat man es mit folge den Veränderungen der süssen Milch zu thun: die süs Milch scheidet sich durch ruhiges Stehen in offenen flach Gefässen in abgerahmte (blaue) Milch und Rahm; der let tere wird durch Buttern in Buttermilch und Butter verwa delt; durch Salzen und nochmaliges Durchkneten (na Verlauf von wenigstens 24 Stunden) zieht man aus d Butter eine, die Menge des angewandten Salzes überst gende Menge Salzwasser aus. Wir nehmen als einfachst

lie Bereitung der Butter aus vollkommen süssem Rahm
obei die Buttermilch gekocht werden kann, ohne zu
en; wir setzen ferner voraus, dass während aller der
iten Operationen kein Wasser zugesetzt wird.

er hauptsächlichste Unterschied zwischen den so er-
n Producten liegt bekanntlich in dem Fettgehalt;
hält z. B.

die süsse Milch		4	p.C. Fett,
die abgerahmte		¾	„ „
der Rahm		30	„ „
die Buttermilch		2	„ „
die ungesalzene	Butter	80	„ „
die gesalzene	Butter	90	„ „
das Salzwasser		Spuren	von „

nteressanter aber ist es, die allerdings schwieriger auf-
enden Unterschiede zu beobachten, welche im Gehalt
ypothetisch fettfreien Substanzen an Proteïn und Milch-
r auftreten.

Bei derartiger Berechnung herrscht eine auffallende
reinstimmung zwischen süsser und abgerahmter Milch,
e zwischen Rahm und Buttermilch.

Die abgerahmte Milch enthält fast genau die Menge
er als die süsse Milch, zeigt aber ein geringes Minus
ehalt an Proteïn und ein entschiedenes Plus im Ge-
an Milchzucker. Bei Vergleichung von Rahm und
rmilch ist kaum etwas anders als ein unbedeutendes
it im Gehalt an Proteïn zu erkennen.

Dagegen lehrt eine Gegenüberstellung des Rahms und
üssen Milch, dass der Gehalt des ersteren an Milch-
r etwas (bis 15 p.C.), der an Proteïn bedeutend (bis
30 p.C.) zugenommen hat. Die Butter hinwiederum
lt etwas mehr Proteïn als die Buttermilch — im schar-
Contrast hierzu finden sich in dem Salzwasser kaum
C. von dem Proteïngehalt der Buttermilch, während
Deficit des Milchzuckers etwa 25 p.C. ausmacht.

Unter anderen Umständen erscheint der Rahm ganz
gar als eine Milchschicht, worin sich der Fettgehalt
s 8- bis 10fachen Volums süsser *Milch* angehäuft hat;
stens findet *sich ein geringes Plus von* Proteïn.

Die Bedingungen für die Entstehung des einen oder anderen Rahms sind freie oder gehinderte Verdunstung. Der in verschlossenen Gefässen erhaltene Rahm ist in der Hauptsache fettreiche Milch, der in offenen flachen Milchsatten gewonnene ist *fettreiche Milch, welche durch Verdunstung von 20 bis 30 p.C. Wasser concentrirt und gleichzeitig der Dialyse unterworfen gewesen ist.*

Wir haben eine Gefässdiffusion, von oben nach unten, vor uns, bei welcher das colloidale Proteïn kaum merkbar*), der krystalloidale Milchzucker dagegen verhältnissmässig schnell in die verdünntere abgerahmte Milch wandert, doch immer noch nicht Schritt haltend mit der Verdunstung. Eine Diffusion des Wassers in umgekehrter Richtung ist begreiflicherweise quantitativ kaum nachweisbar.

Ein ebenso helles Licht wird durch Graham's Entdeckungen auf die Beziehungen des Salzwassers zum Rahm geworfen. Auch hier tritt eine Dialyse ein: das Salz, welches man in die frische Butter, d. i. Rahm, worin Butterfett massenhaft angehäuft worden ist, eingeschichtet hat, zieht durch Osmose erst Wasser an sich und bildet Salzwasser; in dieses diffundirt mit einer gewissen Lebhaftigkeit der krystalloidale Milchzucker, während das colloidale Proteïn nahezu unthätig bleibt. Wahrscheinlich beruht der, gleichwohl unbedeutende Gehalt des Salzwassers an Proteïn grössten Theils auf einer mechanischen Auswaschung durch das osmotisch gebildete Salzwasser beim Kneten der Butter. In ganz ähnlicher Weise verhält sich Milch auf dem Dialysator. Ich bediente mich eines aus Pergamentpapier gefertigten Faltenfilters; zwischen dieses und der Trichterwand liess man aus einer Wollaston'schen Flasche destillirtes Wasser in dem Grade nachfliessen, als es aus dem mit Quetschhahn verschliessbaren Trichterschnabel langsam abtropfte. Nach 24 Stunden enthielt die Milch auf dem Filter noch

82,5 p.C. Proteïn } gegen 100 Theile in der ursprünglichen Milch.
14,0 „ Zucker }
29,0 „ Asche }

*) Dass trotzdem die abgerahmte Milch weniger Proteïn enthält als die süsse Milch ist jedenfalls dem Gehalt der aufgestiegenen Butterkügelchen an proteïnartiger Hüllsubstanz zuzuschreiben.

Das vollständig klare Diffusat gab beim Verdampfen ht krystallisirenden farblosen Milchzucker, gemengt je- h mit einem stickstoffhaltigen Körper, dessen Eigen- ften noch nicht näher untersucht worden sind.

Eine ausführliche Mittheilung hier erwähnter Versuche l durch den unter Ausarbeitung begriffenen Bericht über Wirksamkeit hiesiger landwirthschaftlicher Versuchs- lt erfolgen.

tockholm im November 1862.

XXXVIII.

Jeber das Verhalten von Gummi gegen Eiweisskörper.

(Vorläufige Notiz.)

Von

Rudolph Günsberg,

[illegible] der Chemie und supplirenden Professor der chemischen Technologie an der k. k. technischen Akademie in Lemberg.

[illegible] d. Sitzungsber. d. Kaiserl. Akademie d. Wissensch. zu Wien. Mai 1862.)

Die Angabe von Balling*), dass Dextringummi in [illegible] Flüssigkeit neben Dextrinzucker durch Diastase nicht i Zucker verwandelt wird, während nach Zerstörung des [Z]uckers durch Gährung die vollständige Umwandlung des [D]extringummis in Zucker durch Diastase erfolgen kann, [illegible] die neueren Versuche von Musculus, welche den [illegible] Theil der obigen Angabe bestätigen**), veranlassten mich, das Verhalten eines Gemenges von Gummi und Zucker bei der Gährung näher zu untersuchen, ob nämlich

---

*) Otto und Siemens, Landwirthschaftliche Gewerbe, 4. Aufl. [illegible]

**) Jahresbericht von Kopp für 1860. S. 502.

wirklich alles Gummi während der Gährung verschwindet, und unter welchen Bedingungen diese Umwandlung geschieht, ob dazu die Gegenwart von Diastase absolut nöthig sei, und ob ein bestimmtes Verhältniss von Gummi und Zucker vorhanden sein muss. Die höchst mangelhafte und lästige Methode der Bestimmung des Gummi in Lösungen bei Gegenwart von Zucker durch Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, welche bis jetzt befolgt wird, führte mich zu den Versuchen, das Dextringummi in Lösung durch Alkohol volumetrisch zu bestimmen und zwar auf dem umgekehrten Wege, wie ich den Alkoholgehalt in zuckerigen Lösungen mittelst Gummi bestimmt habe*). Bei diesen Versuchen zeigte sich mir jedoch das merkwürdige Verhalten, dass während 100 C.C. einer rein wässerigen Dextringummilösung, welche blos 1 p.C. Gummi in Lösung enthielt, 100,9 C.C. eines Normalalkohols von bekannter Stärke bis zur Entstehung einer bleibenden Trübung verbrauchte, 100 C.C. Bierwürze von 14,8 Saccharometer-Procente 120,8 C.C. desselben Normalalkohols brauchten, bis Trübung einzutreten anfing. Indem mir die Ursache dieser Erscheinung hauptsächlich in der Gegenwart des Pflanzenleims im Biere zu liegen schien, welche mit der Behauptung vieler Chemiker: dass der Alkohol im Biere sich nicht im freien Zustande befinde, in einem gewissen Zusammenhange stehen könnte; suchte ich zur näheren Erforschung dieses Verhaltens Gemenge von Dextringummi und Pflanzenleim in verschiedenen bekannten Verhältnissen in Lösung zu bringen und das Verhalten derselben gegen Alkohol im Vergleiche desjenigen einer reinen Gummilösung zu ermitteln. Von der Ansicht ausgehend, dass der Pflanzenleim im Biere durch die Vermittlung von Säure in Lösung gehalten wird, habe ich eine gewogene Menge Pflanzenleim des Klebers in angesäuertem Wasser gelöst, in der Absicht, bestimmte Mengen dieser Lösung mit bestimmten Mengen einer Dextringummilösung von bekanntem Gehalte zu mischen, und mit Alkohol bis zur blei-

*) Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissenschaften, Bd. XLIII, S. 567.

benden Trübung zu titriren. Bei diesem Versuche jedoch zeigte sich mir die überraschende Erscheinung, dass Dextringummi und Pflanzenleim bei Gegenwart von Säure nicht in jedem beliebigen Verhältnisse in Lösung neben einander gehalten werden können; denn in der sauren Lösung des Pflanzenleims entstand bei Zusatz von Dextringummilösung ein Niederschlag, welcher sich weder bei Zusatz von mehr Säure noch im Ueberschusse von Dextringummi wieder löste.

Dasselbe Verhalten zeigt das Dextringummi auch gegen Eieralbumin und höchst wahrscheinlich auch gegen alle anderen Eiweisskörper in saurer Lösung. Aber nicht nur das aus Stärke künstlich dargestellte Dextringummi übt eine Reaction auf Eiweisskörper aus, auch das natürlich gebildete Gummi arabicum zeigt gegen saure Eiweisslösungen ein ähnliches, jedoch entschieden abweichendes Verhalten, so dass eine saure Eiweisslösung ein vortreffliches Reagens abgiebt, diese zwei Gummiarten in Lösungen zu erkennen und von einander zu unterscheiden. — Bei dem hohen Interesse, von welchem das Verhalten der Gummiarten gegen Eiweisskörper sowohl in chemischer als in physiologischer Beziehung sein dürfte, indem bei der gegenseitigen Wirkung, welche Kohlenhydrate und Blutbilder auf einander ausüben, vielleicht zu vermuthen steht, dass die Kohlenhydrate als Nahrungsmittel nicht nur zur Respiration und Fettbildung dienen, sondern auch bei der Umsetzung der Eiweisskörper im thierischen Organismus thätig sind, will ich, da die nähere Untersuchung dieses Gegenstandes, mit welcher ich gegenwärtig beschäftigt bin, längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte, für jetzt vorläufig das Verhalten von Dextringummi und Gummi arabicum gegen Eieralbumin näher mittheilen, mit dem Vorbehalte, die weiteren Ergebnisse meiner Untersuchung später nachfolgen zu lassen.

Die allgemeine Angabe: dass Eieralbumin durch die meisten Mineralsäuren gefällt wird, während die organischen Säuren das Albumin nicht fällen, ist nur bei Anwendung einer im Verhältnisse zum Eiweiss *grösseren* Menge Säure

richtig, in geringen Mengen dagegen zeigen die Mineralsäuren gegen wässrige Albuminlösung dasselbe Verhalten wie die organischen Säuren. Setzt man nämlich zu der trüben frischen Lösung von Eieralbumin in Wasser behutsam in geringen Quantitäten Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, so findet eben so wie bei Zusatz von Essigsäure, Oxalsäure etc. nicht nur keine *Fällung*, sondern eine deutliche *Klärung* der Eiweisslösung statt, und erst bei grösserem Zusatz der Mineralsäuren wird das Eiweiss gefällt, während organische Säuren auch in grösseren Mengen zugesetzt, keine Fällung bewirken; und eben so wie bekanntlich eine viel mit Essigsäure versetzte Albuminlösung beim Erwärmen nicht mehr gerinnt, haben auch die Lösungen des Albumins in mit den verschiedenen Mineralsäuren angesäuertem Wasser die Eigenschaft eingebüsst, beim Erhitzen zu gerinnen, und die sauren Eiweisslösungen bleiben auch beim Erhitzen bis zum Kochen klar, oder werden sehr wenig getrübt. — Setzt man zu einer solchen klaren mit *wenig* Mineralsäure oder mit einer beliebigen Menge organischer Säure versetzten kalten Eieralbuminlösung Dextringummilösung, gleichviel ob das Dextringummi aus der Stärke mittelst Diastase oder Schwefelsäure dargestellt wurde; so entsteht eine starke Fällung, welche sich in kurzer Zeit in Flocken niedersetzt, und weder in einem Ueberschuss von Säure noch von Dextringummi wieder löst. Indessen ist zur vollständigen Ausfällung einer bestimmten Quantität Eiweiss auch ein bestimmtes Quantum Dextringummi nöthig; denn hat man nämlich zu wenig Dextringummi im Verhältniss zum gelösten Eiweiss zugesetzt, so bleibt Eiweiss in Lösung und die vom Niederschlage decantirte oder abfiltrirte Flüssigkeit übt keine Reaction auf saure Eiweislösung mehr; dagegen entsteht in dieser Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Dextringummi eine neue Fällung, bei einem richtigen Verhältniss aber von Dextringummi und Eiweiss verhält sich das Filtrat, welches stark sauer reagirt, gewissermaassen neutral, es fällt kein Eiweiss mehr und wird auch durch Zusatz von Dextringummi nicht mehr gefällt; während wenn Dextringummi im Ueberschuss zugesetzt worden war, das Filtrat

Eiweisslösungen noch neue Fällungen hervorbringt. So
eit meine bisherigen Versuche reichen, glaube ich schon
tzt anführen zu können, dass der Niederschlag, welcher
i Eiweisslösungen durch Dextringummi entsteht, keines-
regs eine einfache Verbindung von Eiweiss mit Dextrin-
ummi sein kann, sondern dass dabei eine viel complicirtere
eaction vor sich gehen muss, deren Ermittelung vielleicht
och zu interessanten Aufschlüssen führen wird.

Ein entschieden anderes Verhalten zeigt dagegen das
rabische Gummi gegen Eiweisslösung; auch dieses von
er Natur durch den Lebensprocess der Pflanzen gebildete
ummi besitzt die Eigenschaft, angesäuerte Eiweisslösungen
u fällen, jedoch nur, wenn *wenig* Gummi im Verhältniss
um Eiweiss zugesetzt wird; denn in geringstem Ueber-
chusse von Gummi löst sich der entstandene Niederschlag
ieder auf, allein die angesäuerte Eiweisslösung, welche
or dem Gummizusatz durch Erhitzen nicht gerinnbar war,
at durch die Gegenwart des Gummi in ihrer Lösung die
Eigenschaft bekommen, beim Erhitzen zu gerinnen. —
Setzt man daher zu einer Eiweisslösung, welche wenig Mi-
neralsäure oder beliebig viel organische Säure zugesetzt
enthält, Arabinlösung *behutsam* hinzu, so entsteht ein Nie-
lerschlag, welcher bei Zusatz von mehr Gummilösung
wieder verschwindet; erhitzt man aber diese geklärte Flüs-
igkeit zum Kochen, so scheidet sich der Niederschlag in
chneeweissen Flocken wieder aus. — Es wäre von hohem
nteresse zu ermitteln, wie sich das aus der Stärke bei der
Verdauung im thierischen Organismus sich bildende Gummi
gegen Albuminlösung verhält, ob es nämlich dem künstlich
dargestellten Dextringummi oder dem *natürlich* gebildeten
Gummi gleicht, welche Ermittelung jedoch den Physiologen
überlassen bleiben muss.

XXXIX.
Beitrag zur Frage über die Ernährungsw der Pflanzen.

Johnson führt uns in seiner Abhandlung: „*On points of agricultural science*“ (Amer. Journ. XXVII, 71) : keine neuen Thatsachen und Experimente zur Erledi der wichtigen Frage über die Ernährungsweise der P zen vor; indessen ist das wichtigste Material, wel dazu von Liebig, Way, Thomson, Eichhorn u. A liefert worden ist, so zweckmässig darin zusammenges dass ein Auszug aus dieser Arbeit des amerikanis Agriculturchemikers auch an diesem Platze nicht ungeei sein dürfte.

Die englischen Chemiker Thomson (*on the abso power of Soils* im Journ. *of the Roy. Agric. Soc. of Engl. XI, p.* 68—74) und Way (*loc. cit. vol. XIII, p.* 123—142) h im Jahre 1850 zuerst auf die Thatsache aufmerksam macht, dass der Boden eine absorbirende Kraft gegen wisse Substanzen, besonders Ammoniak und Kali, nicht aber gegen Salzsäure, Salpetersäure und Schwefels so dass, wenn man verdünnte Lösungen von salzsau salpetersaurem und schwefelsaurem Ammoniak oder C kalium, salpetersaurem und schwefelsaurem Kali d Ackererde filtrirt, die Salze zersetzt werden; die B bleiben in unlöslicher Verbindung mit dem Boden, wäh man die Säuren, meist an Kalkerde gebunden, in Lö findet.

Nachdem Way in seinen Versuchen die absorbir Eigenschaft eines jeden Bodenbestandtheils studirt h untersuchte er zuletzt die Beziehungen der Silicate Salzlösungen. Er fand die einfachen Silicate unwirk und auch als er Feldspath mit Salmiaklösung diger entdeckte er keine Reaction. Wohl aber fand er inte sante Reactionen, als er solche Salzlösungen längere mit *künstlichen*, wasserhaltigen Doppelsilicaten diger welche er auf folgende Weise sich bereitete. Er st

moxydsilicat von verschiedenen Darstellungen ent-
4,51 — 5,64 p.C. Ammoniumoxyd anstatt der dem
verdrängten Alkali äquivalenten Quantität, welche
m Thonerdenatronsilicat 15,47 p.C. betragen sollte.
m fand Way, dass auch bei der Digestion dieser
en Doppelsilicate mit verdünnten Lösungen von
die Basen der Salzlösung und des Silicats sich
ig ersetzen können.

Versuche Eichhorn's: „Ueber die Einwirkung
er Salzlösungen auf Ackererde" (Pogg. Annalen,
58) haben die von Way gegebenen Thatsachen
und erweitert. Eichhorn untersuchte die Wir-
Salzlösungen auf natürliche, wasserhaltige Silicate
lte zu seinen Versuchen den Chabasit und Na-

der Digestion feingepulverten Chabasits mit ver-
Lösungen von Chlor-Kalium, -Natrium, -Ammonium
-Baryum, -Strontium, -Calcium, -Magnesium, -Zink,
aurer Magnesia, kohlensaurem Natron und kohlen-
mmoniumoxyd und salpetersaurem Cadmiumoxyd
tets einen Umtausch der Basen der Lösung und des
n letzterem meistens der Kalkerde). Die Schnellig-
Substitution wechselte ausserordentlich. Die Chlor-

SiO_3	47,44	48,31
Al_2O_3	20,69	21,04
CaO	10,37	6,65
KO	0,65	0,64
NaO	0,42	5,40
HO	20,18	18,33
	99,75	100,37

Die von dem Mineral getrennte Lösung enthiel
Natron, Kalkerde und Chlor, und letzteres in gena
ursprünglichen Menge. Als Eichhorn auf Chabasi
dünntes Chlorammonium (10 Grm. auf 500 C.C. W
wirken liess und zwar 10 Tage lang, war das Minera
ändert und enthielt 3,33 p.C. Ammoniak; nach 21 t
Digestion lieferte es bei 100° getrocknet 6,94 p.C. A
niak; Ammoniak entwich erst, als die Hitze so we
steigert wurde, dass Wasser zu entweichen begann.
der Digestion von *kohlensaurem* Natron und kohlens
Ammoniumoxyd mit Chabasit waren die Resultate w
lich dieselben, wie die Analyse zeigte, nachdem de
standene kohlensaure Kalk durch Digestion mit verd
Essigsäure entfernt war.

Eichhorn fand, dass der künstliche Natronch
umgekehrt Kalkerde für Natron wieder umtauschte,
mit einer Lösung von Chlorcalcium digerirt wurde; in
Lösung von Chlorkalium wurde sowohl Natron wie
erde ausgeschieden und durch Kali ersetzt. Auch de
moniakchabasit tauschte in einer Lösung von Chlorc
Kalkerde für Ammoniak ein, und in Lösung von
kalium und Chlornatrium ging sowohl Ammoniak als
Kalkerde in Lösung. In Betreff des Chabasits schei
also, dass alle diese Basen (auch das chemisch gebu
Wasser) einander ersetzen können, indem dabei die
peratur, die Concentration der Lösung wie das gegens
Mengenverhältniss voraussichtlich wichtige Faktoren
Erklärung der beobachteten oft sich scheinbar wide
chenden Thatsachen sind. Natrolith wurde durch Dig
mit Chlorcalcium nicht afficirt.

Hierhergehörig scheint auch die Thatsache, auf w
Völker aufmerksam gemacht, dass nicht immer Kal
aus dem Boden verdrängt wird. Im Gegentheil fand

Beispiele, dass Kalkerde gebunden und Kali ent-
ı wurde.
ıss alle diese Thatsachen für die Theorie der Pflan-
ihrung überaus wichtig sind, bedarf keines Beweises.
itdem man bewiesen hat, dass enorme Quantitäten
iak in der Ackererde in einem Zustande so inniger
lung vorhanden sind, dass die gewöhnlichen Mittel
ı mit kaustischen Alkalien) nicht im Stande sind,
utreiben, ist die wichtige Frage aufgeworfen, wie
Ammoniak schneller für die Vegetation nutzbar ge-
werden kann. Die Verdrängung des Ammoniaks
n Ammoniakchabasit durch Kali, Natron und Kalk-
volvirt nach Johnson eine theilweise Lösung dieser
und er ist geneigt, anzunehmen, dass die Wirkungen
ochsalz, Gyps, Glauber- und Bittersalz, kieselsaurem
ohlensaurem und phosphorsaurem Kalk bis zu einem
en Grade von solchen Substitutionsreactionen abhän-
d. Die „fixirende" Kraft des Gypses (Liebig) d. h.
Fähigkeit, kohlensaures Ammoniak zu binden, kann
länger als eine nützliche Eigenschaft dieses Düngers
angesehen werden, nicht nur weil in sehr feuch-
den schwefelsaures Ammoniumoxyd mit kohlensaurer
de reagiren würde, sondern weil der Boden eine weit
re und mehr als hinreichende Kraft Ammoniak zu
besitzt. Es ist andererseits die „entbindende" Kraft
ypses, d. h. seine Fähigkeit, Ammoniak aus den
niumsilicaten zu entbinden, welche in gewissen Fällen
Werth bestimmt. Täglich entfernen wir uns immer
von der Ansicht der directen Wirksamkeit eines
rs als Pflanzennahrungsmittels; wir sind vielmehr ge-
en, besonders auf die indirecte Wirksamkeit eines
ı Düngers zu sehen, und das Princip, welches sich
Way's und Eichhorn's Versuchen klar ergiebt,
sehr geeignet, die Phänomene indirecter Wirksam-
ı veranschaulichen. Um ein Beispiel für die thätige
ımkeit dieses Principes im Boden anzuführen —
ı wir auf Wolff aufmerksam, welcher fand, dass die
von Weizenstroh, *welches nach Kochsalzdüngung*
ısen war, verglichen mit der Asche des nämlichen

Theiles dieser Pflanze, welcher auf demselben aber ungedüngten Boden gewachsen, weniger Chlornatrium aber weit mehr Chlorkalium enthielt: es muss dabei ein Austausch der Basen im Boden stattgefunden haben.

Nicht nur die Basen, sondern auch die Säuren sind solcher Substitutionen fähig; besonders ist es hier die Phosphorsäure, welche als integrirender Theil in den Boden eintritt. Diese Reactionen in Betreff der Säuren sind eben so complicirt wie die der Basen.

Weiter wendet sich nun Johnson zur Beantwortung der für unsere Zeit so wichtigen Frage, ob Wasser das Medium ist, durch welches die Mineralbestandtheile des Bodens in die Pflanzen übergehen. Veranlasst durch die Beobachtung, dass das Wasser, welches man durch Ackererde filtrirt, scheinbar nichts von den wichtigsten Pflanzennahrungsmitteln, d. h. Kali, Ammoniak und Phosphorsäure auflöst, dass im Gegentheil der Boden diese Stoffe aus Lösungen absorbirt, hat Liebig in neuerer Zeit den Schluss gezogen, dass die Pflanzen nicht direct aus wässriger Lösung ihre mineralischen Nahrungsmittel beziehen können; er führt zur Begründung dieser Ansicht Analysen von Quell-, Fluss- und Drainwasser an, welche fast frei sind von Kali und Ammoniak. Liebig meint an der betreffenden Stelle in seinen landwirthschaftlichen Briefen, dass es kaum denkbar wäre, dass so geringe Quantitäten von Phosphorsäure, Kali, Ammoniak, wie sie in solchen Wässern sich gelöst finden, von Einfluss auf die Vegetation sein sollten. Johnson theilt diese Ansichten Liebig's nicht; er ist der Ansicht, dass die Pflanzen gerade aus wässriger Lösung den nothwendigen Bedarf an Mineralsubstanz beziehen. Er stützt sich dabei auf die folgenden Thatsachen:

Henneberg und Stohmann fanden, dass wenn ein Boden mit Ammoniak gesättigt wurde, reines Wasser es bis zu einem gewissen Grade wieder auflöste.

100 Grm. Boden wurden mit 200 C.C. einer Salmiakauflösung (enthaltend 0,693 NH_3) behandelt und absorbirten 0,112 Grm. NH_3; als die Hälfte der Lösung abgegossen und durch eben so viel reines Wasser ersetzt wurde, verlor der Boden 0,009 Grm. Ammoniak als Resultat der Ver-

lösung; indem 100 C.C. der so verdünnten Lösung wieder durch reines Wasser ersetzt wurden, lösten sich 0,014 Grm. Ammoniak aus dem Boden auf, und nach 5 Wiederholungen dieses Processes gingen 0,053 Grm. oder fast die Hälfte des ursprünglich absorbirten Ammoniaks in Lösung.

Liebig selbst sagt (Ann. der Chem. CVI, 201): „Wenn schwefelsaures Ammoniak in sehr verdünnter Lösung in Berührung mit einem Boden gebracht wird, welcher mit kieselsaurem Kali gesättigt ist und nicht eine Spur seines Kali an Wasser allein abgiebt, so löst sich augenblicklich durch das Ammoniaksalz eine gewisse Quantität Kali auf, welche leicht durch die gewöhnlichen Reagentien entdeckt werden kann."

Wenn nun ferner Liebig ausspricht, dass für Wasserpflanzen, deren Wurzeln keinen Boden berühren, andere Gesetze in Beziehung auf die Aufnahme ihrer mineralischen Nahrung existiren müssen, dass diese ihre mineralische Nahrung aus dem umgebenden Medium entnehmen, so stimmt ihm Johnson darin auch nicht bei und beruft sich auf Stöckhardt's Versuche, durch die bewiesen ist, dass die Cerealien und Leguminosen wie auch Klee und Rüben nicht nur keimen, sondern sich auch kräftig entwickeln und blühen, wenn auch ihre Wurzeln niemals mit einem festen Boden in Berührung kommen, sondern blos in Wasser schwimmen, welches die nöthigen mineralischen Salze in Lösung enthält. Es wurde sogar bei diesen Versuchen beobachtet, dass Roggen und Hafer sich in normaler Weise nur in Salzlösungen entwickelte, wenn dieselben 6—10000 Mal verdünnt waren. Auch muss daran erinnert werden, dass der Betrag an fixen Mineralsubstanzen in einer Pflanze nur ein sehr geringer Bruchtheil (nach Boussingault $\frac{1}{1500}$) derjenigen Wassermenge ist, welche eine Pflanze unter gewöhnlichen Umständen während ihres Wachsthums verdunsten lässt.

Es ist wahr, dass viele Quell-, Fluss- und Drainwasser durch die Analyse nur die geringsten Spuren Phosphorsäure, Kali und Ammoniak erkennen lassen, aber wir können, wie Johnson sagt, vielleicht *nicht mit Sicherheit* folgern, dass sie *wirklich an diesen Stoffen solchen* Mangel haben,

denn es kann leicht passiren, wie alle Chemiker wi
dass bei der Verdunstung einer grossen Masse W
Spuren von Salz fortgeführt werden können.

Aber selbst wenn wir zugeben, dass unsere Anal
genau sind, und dass Bodenwasser niemals mehr Kali
hält als Fluss- und Quellwasser, nämlich 2—10 Tl
1000000, so ist daran zu erinnern, dass die Pflanze ke
wegs gezwungen ist, sich in Betreff ihres Bedarfs an l
ralsubstanzen auf diejenige Quantität Wasser zu besc
ken, welche sie verdunstet.

Die Wurzelzellen einer Pflanze, welche in eine
lösung getaucht werden, erregen in denselben osmot
Ströme. Die Assimilationsprocesse, welche in den Z
vor sich gehen, übertragen beständig Substanzen in
Gebilde oder entfernen sie sonst irgend wie aus dem
und bewirken ihre Ablagerung in fester Gestalt. Diess
die primitiven Störungen der Ströme, und um die a
den Flüssigkeiten der Wurzelzellen abgeschiedenen
stanzen zu ersetzen, müssen äussere in Lösung befind
Materien innerlich diffundiren. Als ein Resultat d
Grundsatzes sammelt, wie Johnson sagt, die Landpf
das Erforderliche an Phosphorsäure, Kali, Kieselsäure u
aus den so enorm verdünnten Auflösungen *ebenso w*
Fucusarten ihr Jod aus dem Ocean sammeln, obgleich die
derbar feinen Reagentien für Jod uns kaum in den S
setzen, diese Substanz selbst in höchst concentrirtem
wasser zu entdecken, und doch kann Jod noch in
Lösung entdeckt werden, von der es den $\frac{1}{400000}$ Thei
trägt. „Wenn man erwägt", sagt Liebig in der 5. Aufl
Agric.-Chem. 1843, „dass das Meerwasser weniger al
Milliontheil Jod enthält, dass alle Verbindungen des
mit Alkalimetallen in hohem Grade in Wasser löslich
so muss *man nothwendig in dem Organismus der Seetange*
Fucusarten, *eine Ursache voraussetzen*, welche die Pfla
bestimmt, während ihres Lebens das Jod in der Form
löslichen Salzes dem Meerwasser zu entziehen und in
Weise zu assimiliren, dass es in das umgebende Me
nicht mehr zurückkehren kann. Diese Pflanzen sind
das Jod ähnliche Sammler, *wie die Landpflanzen für die*

lien.“ Diese Worte Liebig's stehen mit dem, was er
ute über diese so enorm verdünnten Bodenlösungen
richt, in entschiedenem Widersprуche.

Das grosse Gesetz der Endos- und Exosmose ernährt nicht
ur die Pflanzen aus so verdünnten Lösungen, sondern
nterstützt wahrscheinlich die Bildung derselben. Graham
at beim Alaun und zweifach-schwefelsauren Kali gezeigt,
ass die ungleiche Neigung der Glieder eines Doppelsalzes
ur Diffusion mächtig genug ist, um es zu zersetzen.

Johnson möchte keineswegs die directe Wirkung der
Wurzeln auf den Boden leugnen, die obwohl sehr dunkel
nd wie Liebig bei Entwickelung seiner neuen Ansichten
igt, „sehr schwer vorstellbar“, Johnson in gewissen Fällen
igiebt. „Wir finden oft“, sagt Liebig in den landwirth.
riefen, „auf Wiesen platte Kalkgeschiebe, die auf ihrer
berfläche mit einem Netzwerk von kleinen Furchen be-
eckt sind. Wenn diese Steine frisch aus dem Boden ge-
ommen werden, finden wir, dass jeder Furche eine Wurzel
ntspricht, welche ihren Weg in den Stein hineingefressen
zu haben scheint.“ — Wir können in diesem Falle, sagt
Johnson, zugeben, dass die Wurzeln auf die Stein gewirkt
aben, ohne desshalb anzunehmen, dass die aufgelösten
ubstanzen in die Pflanze übergegangen sind oder als Nah-
ung aufgelöst wurden, denn in solchen Kalkböden ist oft
ier der Ueberfluss als der Mangel an kohlensaurem Kalk
n Hinderniss für die Vegetation. Bei den Lycopodiaceen,
elche Thonerde in grossen Quantitäten, verbunden mit
Weinsäure (Berzelius) oder Aepfelsäure (Ritthausen)
ithalten, sind wir, wenn irgendwo, gezwungen, auf die
flanze selbst zu sehen, um uns über den Eintritt einer
ibstanz Rechenschaft zu geben, welche in allen unseren
ulturpflanzen abwesend ist und andererseits so selten im
lusswasser gefunden wird, und dann in so geringer Quan-
tät, dass der Verdacht in uns rege wird, dass dieselbe
urch die Reagentien hineingekommen sein muss oder von
uspendirten Substanzen herrührt.

XL.
Ueber die näheren Bestandtheile der Flechten.

Unter den jüngst der Untersuchung unterzoge Flechten hat J. Stenhouse (*Proceed. of the Roy. Soc.* 263) zweien seine Aufmerksamkeit zugewendet: der am kanischen Varietät von *Roccella tinct.*, die aus der Geg von Lima und Valparaiso unter dem Namen Lima-Ki (*Lima-weed*) in den Handel kommt, und der *Rocc. t variet. fuciformis*, welche der Verf. früher *Rocc. Monta* nannte und man im Handel als Angola-Kraut (*Angola-w* kennt.

Seit Schunck's Annahme, dass die Producte vom chen der Lecanor-, Erythrin- und Orsellinsäure mit Alk alle derselbe Aether der Orsellinsäure seien, hat sich Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 311) genauer den Flechtenstoffen beschäftigt. Der Verf. hat Hess Experimente wiederholt und bestätigt, dass das Eryt aus der Angola-Flechte mit Alkohol in $C_{16}H_7(C_4H_5$ übergeht, dass dieser Aether mit Brom die Verbind $C_{16}H_5Br_2(C_4H_5)O_8$ liefert, und dass das Erythrin mit koc dem Holzgeist in den entsprechenden Methyläther ü geht, welcher wiederum mit Brom die Verbind $C_{16}H_5Br_2(C_2H_3)O_8$ giebt.

Durch Behandlung der α-Orsellinsäure aus der amerikanischen *Rocc. tinct.* mit Weingeist und des ents denen Aethers mit Brom erhielt der Verf. genau dies Verbindung von gleichen Eigenschaften und gleicher sammensetzung wie aus dem Erythrin der Angola-Flec Die Annahme Schunck's hat sich hierdurch also bestä

Kocht man getrocknetes Erythrin mit Amylalkohol entfernt das überschüssige Fuselöl durch Destillation, liefert der Rückstand glänzende plattenförmige Kryst wahrscheinlich der Amylverbindung, die jedoch nicht einer harzigen Verunreinigung befreit werden konnten.

Erythroglucin. Der Verf. hat früher (s. dies. Journ. XLV, 182) ausgesprochen, dass die α-Orsellinsäure beim Kochen mit Alkalien Orcin und kein Erythroglucin liefert, und hat diess neuerdings bestätigt gefunden. Dagegen liefert der orsellinsaure Aether sowohl *Orcin* wie *Erythroglucin* bei derselben Behandlung. Das dabei erhaltene Erythroglucin hatte alle Eigenschaften dieses Körpers und auch dessen Zusammensetzung $C_8H_{10}O_8$ Da nun der Aether, aus der Orsellinsäure wie aus dem Erythrin bereitet, Erythroglucin giebt, so darf man wohl erwarten, dass die Lecanorsäure und andere Flechtensäuren ebenfalls Orcin und Erythroglucin liefern werden, und diess würde eine weitere Bestätigung von Schunck's Hypothese sein.

Unerwartet ist aber, dass der orsellinsaure Methyläther weder Erythroglucin noch ein homologes Product giebt, mag er aus der Orsellinsäure oder aus dem Erythrin bereitet sein. Es scheint daher zur Entstehung des Erythroglucins das Aethyl erforderlich zu sein.

Die Aehnlichkeit des Erythroglucins mit dem Mannit veranlasste den Verf. zu Versuchen mit Jodwasserstoffsäure (s. dies. Journ. LXXXVII, 123). Es ging ein dunkler ätherisch riechender ölartiger Körper mit viel freiem Jod in die Vorlage über, während ein humusartiger schwarzer Stoff in der Retorte blieb. Letzterer war unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und nicht zu reinigen. Der ölartige Stoff wurde nach Schütteln mit Quecksilber und Waschen mit Wasser etc. rectificirt. Er kochte bei 90° C. und hinterliess ein anderes Oel, welches viel höheren Siedepunkt besass und sich schnell zersetzte.

Das Destillat bei 90° hatte eine mit Jodpropyl oder Jodbutyl nahe Zusammensetzung, betrug aber zu wenig, um weiter untersucht werden zu können.

Tribrom-β-Orcin. Aus einer wässrigen Lösung von β-Orcin, welche mit Brom versetzt ist, krystallisiren Nadeln einer gebromten Verbindung, die nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Sie gleicht dem vom gewöhnlichen *Orcin abgeleiteten* Tribromorcin in ihren *Eigenschaften und wahrscheinlich* auch in ihrer Zu-

sammensetzung. Zu ihrer Analyse reichte das Material nicht aus.

Folgendes sind die Reactionen der wenigen gut untersuchten Flechtenstoffe, welche Licht über deren Constitution verbreiten:

Alkohol giebt mit Erythrin, Pikroerythrin, Wasser und Orsellinsäureäther:

$$C_{56}H_{30}O_{28} + 2.C_4H_6O_2 = \underset{\text{Pikroerythrin.}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + \underset{\text{Orsellinäther.}}{2.C_{20}H_{12}O_8} + 2\dot{H}$$

Alkalien zerfällen das Erythrin in Pikroerythrin und Orsellinsäure:

$$C_{56}H_{30}O_{28} + 2\dot{H} = C_{24}H_{16}O_{14} + 2.C_{16}H_8O_8,$$

weiterhin verwandelt sich das Pikroerythrin in Erythroglucin, Orcin und Kohlensäure, und die Orsellinsäure in Orcin und Kohlensäure:

$$C_{24}H_{16}O_{14} + 2\dot{H} = \underset{\text{Erythroglucin.}}{C_8H_{10}O_8} + \underset{\text{Orcin.}}{C_{14}H_8O_4} + 2\ddot{C}.$$

$$2.C_{16}H_8O_8 = 2.C_{14}H_8O_4 + 4\ddot{C}.$$

XLI.

Notizen.

1) Ueber die Constitution des Phosphoroxychlorids.

Man pflegt nach Gerhardt's Vorgang die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Salze einbasiger organischer Säuren so anzunehmen, dass neben den anderen Zersetzungsproducten stets ein Salz der dreibasigen Phosphorsäure entstehe, z. B.:

$$3(\dot{N}aC_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = 3(C_4H_3O_2Cl) + \dot{N}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$$

oder $6(\dot{N}aC_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = 6(C_4H_3O_3) + 3.NaCl + \dot{N}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Der Nachweis für diese Art der Zersetzung war niemals geliefert, und als A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. *CXXIII, 113)* experimentell Aufschluss darüber suchte,

fand er, dass bei derartigen Zersetzungen stets metaphosphorsaures Salz im Rückstand bleibe. Darnach geht die Einwirkung des Phosphoroxychlorids (wenigstens auf das essigsaure Natron) so vor sich:

$$3(\dot{N}aC_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = C_4H_3O_2Cl + 2.C_4H_3O_3 + 2.NaCl + \dot{N}a\dddot{P} \text{ oder}$$

$$4(\dot{N}aC_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = 4(C_4H_3O_3) + 3.NaCl + \dot{N}a\dddot{P}.$$

Daher erklärt sich auch aus erster Formel das reichliche Auftreten von wasserfreier Essigsäure neben dem Chloracetyl.

Die direct angestellten Versuche zum Nachweis der zuletzt angeführten Zersetzungsweise wurden so geleitet, dass die Einwirkung des Phosphoroxychlorids bei 160° zu Ende geführt, bis kein saurer Geruch mehr bemerkbar war, und der Rückstand in Wasser gelöst, analysirt wurde. Zu diesem Zweck trennte man das Chlornatrium durch wiederholte Fällung mit Weingeist so lange, bis die restirende Flüssigkeit ein in Salpetersäure lösliches Silbersalz gab. Die so gewonnene phosphorsaure Natronsalzlösung trocknete zu einer gummiartigen Masse ein und gab ein weisses, bei 110° weiches, in überschüssigem Natronsalz so wie in Salpetersäure leicht lösliches Silbersalz, aus letzterer Lösung durch Ammoniak wieder weiss fällbar.

Die Analyse dieses Silbersalzes ergab 64,4 statt 62,0 p.C. $\dot{A}g$, entsprechend $\dot{A}g\dddot{P}$, welches beim Auswaschen etwas Säure zu verlieren pflegt.

Wenn 3 Aeq. $\dot{N}a\bar{A}$ und 1 Aeq. PO_2Cl_3 nach zuletzt angeführter Art zersetzt werden, so muss der an Natrium gebundene Chlorgehalt 2 Aeq. = 28,8 p.C. betragen. Es wurde gefunden 30,8 p.C. (Verunreinigung durch ein wenig Silberphosphat) und 27,4 p.C.

Geht die Zersetzung zwischen 4 Aeq. $\dot{N}a\bar{A}$ und 1 Aeq. PO_2Cl_3 nach der letzten Voraussetzung vor sich, so muss das an Natrium gebundene Chlor = 32,45 p.C. betragen. Der Versuch ergab 32,47 p.C. Wäre sie nach Gerhardt's Annahme vor sich gegangen, würde *man nur* ⅔ des gefun-

denen Chlors (21,4 p.C.) haben erhalten müssen. Als 6 Ae $\dot{N}a\bar{A}$ angewendet wurden, entstand ebenfalls nur metapho phorsaures Natron, also blieben 2 Aeq. des Natronsalz ausser chemischer Thätigkeit.

Anders verläuft der Process auch nicht, wenn statt d Natronsalzes das Barytsalz angewendet wird, nur nimn der metaphosphorsaure Baryt leicht Wasser auf und bild $\dot{B}a\dot{H}_2\dddot{P}$. Die Eigenschaften des Barytsalzes, im starke Erhitzen zu schmelzen, sind eben solche Beweise dafür, wi die procentige Menge des in dem Rückstand enthalten Chlors.

Zersetzt man Barythydrat und Phosphoroxychlori wechselseitig, so ist der Process ein anderer. Es entsteh alsdann der gewöhnliche phosphorsaure Baryt $(\dot{B}a_2\dot{H})\dddot{P}$.

Daraus folgt, dass das Phosphoroxychlorid nicht da Chlorid sein kann, welches der dreibasigen Phosphorsäur entspricht, und dass es am richtigsten durch H. Rose' Formel $3.PCl_5 + 2\dddot{P}$ bezeichnet wird.

---

2) Homologe des Chinons.

Wenn unreine Phenylsäure (das Destillat zwischen 18 und 220°) oxydirenden Einflüssen bei Anwesenheit vo Schwefelsäure unterworfen wird, so entstehen nach A. Ro mier und Ed. Bouilhon (*Compt. rend. t. LV, p.* 214) Ho mologe des Chinons.

Man löst 2 Th. der unreinen Phenylsäure in 3 Th englischer Schwefelsäure, verdünnt nach 24 Stunden da Gemisch mit dem sechsfachen Volum Wasser und erhitz es mit Mangansuperoxyd in einer Retorte. Das gelbe De stillat enthält gelbe Tropfen, die schnell erstarren und au einem Filter gesammelt werden. Diese Masse bezeichne die Verf. als ein Gemenge zweier isomerer Verbindunge von der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_4$. Die eine davon nenn sie Phloron, die andere Metaphloron.

Das *Phloron* lässt sich aus dem Gemenge mit Wass von 60° ausziehen, wobei das Metaphloron fest zurückbleib

ährend das Phloron schmilzt und sich löst. Beim Erlten krystallisirt das Phloron in langen gelben Nadeln, nen einige kleine Krystalle von Metaphloron anhängen. urch wiederholtes Umkrystallisiren wird vollständige Reigung bewerkstelligt.

Das Phloron bildet, wie erwähnt, lange gelbe, äusserst rystallisirbare Nadeln von jodähnlichem Geruch, die bei 0—62° schmelzen, bei 100° mit Wasserdämpfen sich zu erflüchtigen beginnen, aber theilweis dabei zersetzt weren. Sie lösen sich nur wenig in Wasser, am besten bei 0°, dagegen in Alkohol.

Alkalien bräunen die Lösung des Phlorons und Säuren cheiden nachher braune Flocken aus.

Schweflige Säure entfärbt Phloronlösung und verändert lieselbe derartig, dass nachmals das Phloron sich nicht nehr mit Wasserdämpfen verflüchtigt und beim Verdamfen der Lösung ein krystallisirbarer, sehr leicht in Wasser öslicher Körper entstanden ist.

Gewöhnliche kalte Salpetersäure löst Phloron, Wasser fällt es wieder heraus. Salzsäure färbt es roth und scheint sich mit ihm zu verbinden.

Das Phloron ist gegen polarisirtes Licht indifferent.

Metaphloron wird aus Wasser von 90° umkrystallisirt und liefert Gruppen kleiner Nadeln, die sich ein wenig sehr in heissem als in kaltem Wasser lösen und mit einem ähnlichen Geruch wie das Phloron behaftet sind.

Die Krystalle schmelzen bei etwa 125° und verhalten ich gegen Alkalien eben so wie das Phloron.

Die Analyse gab für beide Substanzen folgende Zahen, entsprechend der Formel $C_{16}H_8O_4$:

	Phloron.	Metaphloron.	Berechnet.
C	70,05	69,86	70,58
H	5,90	6,02	5,88
O			23,54

Da die Formel indess durch keine Aequivalentbestimmung festgestellt ist, so halten die Verf. für wahrscheinlich, dass das Metaphloron ein Polymeres von dem des Phlorons ei.

3) Constitution des Erythrits.

Nach einigen Versuchen, welche V. de Luynes (*Compt. rend. t. LV, p.* 624) mit dem Erythrit angestellt hat, entscheidet sich derselbe für die schon von Berthelot dafür angegebene Formel $C_8H_{10}O_8$, und betrachtet ihn als einen vieratomigen Alkohol.

Erhitzt man nämlich Erythrit mit concentrirter Jodwasserstofflösung, so scheidet sich Jod aus und es destillirt neben Wasser und unveränderter Jodwasserstoffsäure eine schwere ölige Flüssigkeit. Dieselbe erscheint nach mehrmaliger Destillation, Behandeln mit Kali zur Entfernung des Jodüberschusses und Trocknen über Chlorcalcium als eine farblose, im Lichte gelb werdende Flüssigkeit, die die Augen stark angreift, schwerer als Wasser und unlöslich darin ist, leicht löslich in Alkohol und Aether und bei 120° siedet. Bei der Analyse gab dieselbe 25,8 p.C. C, 5,5 p.C. H und 69,2 p.C. J. Die Formel C_8H_9J erfordert:

C	26,1
H	4,9
J	69,0

Diese Flüssigkeit hat daher die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Butyljodürs.

Der Verf. erinnert daran, dass Wanklyn und Erlenmayer durch Behandlung des Mannits mit Jodwasserstoff (dies. Journ. LXXXVII, p. 123) Hexyljodid erhalten haben.

---

4) Ueber die Schmelzung des kohlensauren Kalkes und Darstellung künstlichen Marmors.

Es ist G. Rose geglückt, im Verein mit Herrn Dr. Siemens durch Glühen von Aragonit in einem möglichst luftdicht verschlossenem eisernen Tiegel, und von lithographischem Kalkstein und Kreide in einem Porcellangefäss mit eingeschliffenem Stöpsel Marmor zu erhalten. Besonders deutlich und dem karariscben Mormor ganz ähnlich war der aus Aragonit dargestellte Marmor.

(Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. Decbr. 1862.)

XLII.
Beiträge zur Mineralogie.

Von

F. A. Genth.

(Auszug aus Sillim. Journ. (2.) XXXIII. Nr. 98. p. 190.)

1) Gold, pseudomorph nach Nadelerz.

Für seine früher ausgesprochene Ansicht über die Ausscheidung des Goldes auf nassem Wege im Mineralreich hat der Verf. jüngst neue Belege in einer Pseudomorphose nach (Aikinit) Nadelerz bekommen. Das etwa 1½ □Zoll grosse und ¾ Zoll dicke, aus Georgia stammende Stück besteht aus grauweissem krystallinischen Quarz, der an einer Stelle unverändertes Nadelerz zeigt; anderwärts ist das letztere verwandelt theils in die Pseudomorphose von kohlensaurem Wismuthoxyd und Kupferoxyd, theils in Gold von grosser Reinheit, so dass das Gold den Mittelpunkt des pseudomorphosirten Krystalls einnimmt und die rhombische Krystallform besitzt.

2) Antimon-Arsen.

Findet sich in nierenförmigen, fein krystallinischen Massen auf der Ophirgrube, Grfsch. Washoe, Californien. Auf frischem Bruch ist es zinnweiss bis eisenschwarz, angelaufen graulich-schwarz. Es besteht zu Folge der Analyse, in welcher Antimon vom Arsen nach Levol's Methode getrennt wurde, in 100 Th. aus:

		nach Abzug des Quarzes.	Atomgew.	Berechnet nach $SbAs_{18}$.
Quarz	11,02			
Arsen	80,81	90,82	75,0	91,82
Antimon	8,17	9,18	120,3	8,18

Diese isomorphe Mischung gleicht also der von Marienberg (Rammelsberg, Handb. *der Mineralchemie*, p. 984).

3) Arsenverbindungen des Kupfers.

A. Whitneyit. Vom Nordufer des Oberen Sees e der Verf. ein Erz, welches schon früher (1853) qual von Torrey untersucht war. Es war braun und r bogenfarbig angelaufen und bestand aus Whitneyit Algodonit, die allmählich in einander übergehen.

Der Whitneyit war viel feinkörniger als der vo Pewa-Grube (s. dies. Journ. LXXIX, 505), hatte eine lich-graulich-weisse Farbe und auf frischen Bruchfl keinen Glanz, bekam diesen aber durch Ritzen. Spec. 8,246—8,471. Härte etwas geringer als Flusspath. I halbmuschlig. Etwas hämmerbar. Zusammensetzung

Arsen	10,92	12,284	12,277
Kupfer	87,64	87,477	87,371
Silber	0,19	0,040	0,032
	98,75	98,801	99,680

B. Der *Algodonit* war grobkrystallinisch, grauweis metallglänzend, polirt silberweiss. Am reinsten bild kleine die Höhlungen auskleidende unbestimmbare talle, deren Zusammetzung folgende war:

Arsen	15,30	—	16,72
Kupfer	84,22	84,10	82,35
Silber	0,32	0,34	0,30
	99,84		99,37

Zur Vergleichung analysirte der Verf. ein *Arseni cuivre* (*Domeyko*) aus *Cerro de las Segnas* (Chile), ein körniges, stahlgraues, mattes Mineral, welches unte Lupe grössere silberweisse eingesprengte Flecken ve Es lässt sich schön poliren, hat dann den Glanz (60 procent.) Silber-Kupfer-Legirung, läuft schnell an ritzt Flusspath schwierig. Spec. Gew. bei + 25° C. = ' Bruch halbmuschlig. Spröde. Zusammensetzung:

Arsen	17,46	16,94	16,44
Kupfer	81,82	82,33	83,11
Silber	Spur	Spuren	

C. Domeykit, dessen Vorkommen am Oberen See z Hunt beobachtete, findet sich in der Regel verg mit Kupfernickel. Manchmal und namentlich stets au

schem Bruch scheint die Erzmasse homogen; aber nach längerer Zeit läuft der Domeykit an und dann sieht man deutlich das Gemenge. Neuerlich fand sich das Mineral in der Nähe des Ganges Isle Royal. Es ist derb, auf frischem Bruch zinnweiss bis stahlgrau metallglänzend, läuft schnell an gelb, roth und regenbogenfarbig, zuletzt braun. Bruch uneben halbmuschlig. Härte etwas geringer als Flusspath. Spec. Gew. 7,75 bei + 16° C. Stark mit Quarz untermischt. Zusammensetzung:

Arsen	29.25	29,48
Kupfer	70,68	70,01

Demnach liefert auch die Kupferregion des Oberen Sees, wie die Chiles, drei Arsenverbindungen des Kupfers, die bisher noch an keinem anderen Fundort beobachtet sind.

4) Kupferglanz, pseudomorph nach Bleiglanz (Harrisit).

Die Anahme für die Pseudomorphie des Kupferglanzes, welche der Verf. früher aufstellte (s. dies. Journ. LXXIII, 204), sieht er jetzt völlig bestätigt durch ein Exemplar aus der Cantongrube, Georg., welches noch einen unveränderten Kern von Bleiglanz enthält.

Vor einiger Zeit erhielt der Verf. Handstücke dieser Pseudomorphose von einem neuen Fundort, Grfsch. Polk in Tennesee. Hier findet sie sich in einem Feldspathgestein gleichzeitig mit Kupferkies, Schwefelkies, Blende, Granat und Kalk-Epidot. Einige Exemplare enthalten einen Kern Bleiglanz, andere sind fast reiner Kupferglanz, andere in Zwischenstadien der Umänderung begriffen. Ein Theil des Kupfers ist als Kupferindig da. Die Analyse ergab:

	1.	2.	3.	4.	5.	6. der Kern Bleiglanz.
Pb	12,55	11,38	2,85	1,07	0,41	84,33
Ag	0,50	0,73	1,10	0,20	0,16	0,72
Cu	—	67,45	74,90	76,40	70,44	0,94
Fe	0,51	0,40	0,40	0,65	4,11	0,20
S	20,17	20,04	20,75	20,60	24,07	14,27
Se	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	
Quarz	—	—	—	0,11		

Daraus ersieht man, dass in 4 der Zersetzungsprocess am meisten fortgeschritten ist, *dass alle Proben* variable

Mengen von Bleiglanz, Silberglanz, Kupferindig, Ki glanz und Schwefelkies enthalten. Sollten nicht Field's Alisonit, $\acute{€u}_3\acute{P}b$, und Cuproplumbit, $\acute{€u}\acute{P}b_2$, unvollendete Pseudomorphosen sein? Aehnliches Re gab eine Analyse Trippel's, die auf die Formel € führt.

5) Millerit (Haarkies).

In der Gapgrube, Grfsch. Lancaster, Pa., fand jüngst eine bedeutende Menge Haarkies in concen strahligen halbkugeligen Massen, häufig angelaufen theilweis in Kupferglanz übergehend, und dann mat schwarz, sonst messinggelb metallglänzend. Analyse:

	rein:	in der Zersetzung begriffen:
S	35,14	33,60
Cu	0,87	4,63
Ni	63,08	59,96
Fe	0,40	1,32
Unlösl.	0,28	0,54
	100,35	100,05

6) Automolith (Gahnit).

Dunkellauchgrüne, glasglänzende Krystalle von Cantongrube. Zusammensetzung:

			Sauerstoffgehalt.
Quarz	2,37	Beimengungen.	
$\dot{C}u$	1,23		
$\bar{\bar{A}}l$	53,37		26,95
$\bar{\bar{F}}e$	6,68		
$\dot{F}e$	3,01		8,97
$\dot{Z}n$	30,27		
$\dot{M}n$	0,20		
$\dot{M}g$	3,22		
	100,35		

7) Pyrop

von Santa Fé (Neu-Mexico) in kleinen blutrothen bis b rothen Krystallen von 3,738 spec. Gew. bei $+12^0$ C sammensetzung:

		Sauerstoff
$\dddot{S}i$	42,11	20,86
$\dddot{A}l$	19,35	9,85
$\dddot{G}r$	2,62	
$\dot{F}e$	14,87	9,47
$\dot{M}n$	0,36	
$\dot{C}a$	5,23	
$\dot{M}g$	14,01	
Glühverlust	0,45	
	99,00	

richt nahezu der Granatformel $3.\dot{R}_2\ddot{S}i + \dddot{A}l_2\ddot{S}i_3$.

8) Kalk-Epidot

Polkgrube, Ost-Tennessee. Undeutliche Krystalle
uer, ins Bläulichgrüne oder Grünbraune ziehender
Spec. Gew. 3,344 bei +12° C. Häufig mit Kupfer-
chwefelkies und Quarz durchzogen. Zusammen-

$\dddot{S}i$	39,73	40,04
$\dddot{A}l$		30,63
$\dddot{F}e$		2,28
$\dot{M}n$		0,19
$\dot{C}a$		25,11
$\dot{M}g$		Spur
$\dot{C}u$		0,24
Glühverlust		0,71
		99,20

dere Varietäten grobkörnig, säulenförmig, grauweiss,
t von Blende, Harrisit, Granat etc. fand Trippel
mengesetzt:

$\dddot{S}i$	—	43,20
$\dddot{A}l$	29,08	29,60
$\dddot{F}e$	2,73	2,88
$\dot{M}g$	0,60	0,56
$\dot{C}a$	23,93	22,72
Glühverlust	0,26	0,26
$\dot{K}$	Spuren	
		99,22

9) Leopardit.

Dieses eigenthümliche zuerst in der Nähe von lotte, Grfsch. Mecklenburg, N.-C., beobachtete Gestei det sich auch anderwärts, z. B. bei der Steelegrube, G Montgomery, N.-C. Es besteht aus einer Feldspathg masse, durchsäet mit kleinen Krystallen von Feldspat scheinend Orthoklas, ist demnach ein wirklicher Po Die schwach seidenglänzende Grundmasse von gel weisser Farbe, die theilweis Orthoklas ritzte, theilweis schien völlig homogen und hatte folgende Zusammenset

Si	75,92
Al	14,47
Fe	0,88
Mg	0,09
Ca	0,02
Na	4,98
K	4,01
Glühverlust	0,64
	100,01

10) Staurolith.

Die Analysen, welche der Verf. von einer Va dieses Minerals aus der Grfsch. Jackson, N.-C., un Cantongrube gemacht hat, haben nicht die Unsich über die stöchiometrische Zusammensetzung der Staur

Die analysirte Probe bestand aus kleinen gelblich-zimmtbraunen Krystallen von 3,792 spec. Gew. bei + und war begleitet von den Kupfer- und Bleierzen, w für das Vorkommen auf der Cantongrube so bezeic sind:

Si	28,72	28,87	28,88
Ti	0,88	0,94	0,70
Al	49,02	49,42	49,20
Fe	9,34	9,64	9,55
Zn	6,49 }	7,41	7,66
Mn	— }		0,15
Mg	3,19	3,29	3,17
CuAg		Spuren	
Glühverlust	1,91	1,25	1,25

Wenn man die Basen $\dot{R}$ in Verbindung mit Thonerde Spinell annimmt, so ist der Sauerstoffgehalt der überflüssigen Thonerde (14,81) zu dem des Eisenoxyds (2,85) Verhältniss von 5 : 1. Der Sauerstoffgehalt der Basen verhält sich zu dem der $\ddot{S}i(\ddot{T}i) = 6{,}47 : 5{,}60$. Daraus tet sich nahezu die Formel $2.\dot{R}\ddot{A}l + \ddot{A}l_4\ddot{S}i_5$ ab. [Die ydationsstufe des Eisens hat der Verf. nicht ermittelt, nimmt alles als $\ddot{F}e$ an, obwohl schon Rammelsberg giebt, dass der grössere Theil als $\dot{F}e$ anwesend sei. . Red.]

11) Chrysolith und dessen Zersetzungsproducte.

Den bisher bekannten auf Lava oder Basalte be :hränkten Fundorten des Chrysoliths reiht der Verf. einen euen an: Webster, Grfsch. Jackson, N.-C. Aus diesem 'orkommen folgert der Verf., dass die Chrysolithe wahrcheinlich die Quelle für die Entstehung der Talkschiefer nd mancher Serpentine seien.

Die analysirten Varietäten sind:

a) Eine blass-graugrüne, körnig, sehr zerreiblich. Spec. Gew. 3,280 bei 12° C.

b) Eine dunkelgelblich-olivengrüne von 3,252 spec. Gew. ei 12° C., weniger zerreiblich.

Sie finden sich in einem (untersilurischen) Talkschiefer ugleich mit Chromeisenstein und einem dem Pyrosklerit nd Serpentin ähnlichen Mineral.

	a.	b.	
Kieselsäure	41,89	40,87	40,74
Eisenoxydul	7,39	7,39	7,26
Nickeloxydul	0,35	0,50	0,39
Magnesia	49,13	—	49,18
Kalk	0,06	—	0,02
Thonerde, Kobaltoxydul und Manganoxydul		Spuren	
Glühverlust	0,82	0,50	0,76
Chromeisen und Quarz	0,58	1,27	1,83
	100,21		100,18

Selbst die reinsten Exemplare enthielten hier und da Flecken von Talk und einem chloritischen Mineral. Wo der Talk an Menge zunimmt, da bildet er zuerst schlanke

Krystalle, den Olivin durchsetzend; wo er vorherrscl treten die Ueberreste des Olivins in gelblichen oder l lichen matten Flecken oder Knötchen zwischen den weissen Blättern des Talks auf. Der letztere bestan(

Wasser	0,34
Kieselsäure	64,44
Thonerde	0,48
Eisenoxydul	1,39
Nickeloxydul	0,23
Magnesia	33,19
	100,07

Das dem Pyrosklerit ähnelnde Zersetzungsprodu Chrysoliths scheint rhomboëdrisch zu krystallisiren n sischer Spaltbarkeit. Härte = 2,5. Farbe dunkelbl bis bräunlichgrün, durchscheinend. Vor dem Lö blättert es sich auf, wird silberweiss und schmilzt Zusammensetzung:

Kieselsäure	31,15	31,75
Thonerde	13,17	12,45
Chromoxyd	4,16	—
Eisenoxydul	4,83	4,94
Nickeloxydul	0,16	—
Magnesia	—	43,10
Kalk	0,17	—
Kali	—	0,06
Glühverlust	3,29	—

Diese Zahlen entsprechen nahezu der Formel : $+3.\dot{R}\ddot{S}i+\dot{H}$. Doch bleibt die Entscheidung noch vorbe

Ein anderes Zersetzungsproduct des Chrysoliths dem Williamsit von der Grfsch. Lancaster, Pa. Es w dunkel-grünlich-grauer Serpentin mit körnigem Gefüg kleinen schimmernden Flecken; einige Körner bc noch Glasglanz wie unveränderter Chrysolith. Klein ner Chromeisen sind beigemischt. Die Analyse erga

Glühverlust	9,55
Chromeisen	0,57
Thonerde	0,31
Nickeloxydul	0,27
Eisenoxydul	7,17
Manganoxydul	Spur
Magnesia	38,62
Kalk	0,02
Kieselsäure	43,87
	100,88

entsprechend $2(\dot{R}_3\ddot{S}i_2)+3\dot{H}$.

Hunt's Analysen der amerikanischen Serpen-
; es zwei Arten, von denen die eine Nickel und
ıthält, die andere völlig frei davon ist. Der Verf.
sst, dass die erstere überall ein Zersetzungsproduct
soliths, letztere des Pyroxens und Amphibols sei.
:ommen des Chrysoliths muss dann in den früheren
unseres Planeten ein sehr reiches gewesen sein,
dieser Quelle haben auch die vulkanischen Laven
ılte geschöpft, mit denen der fertige Olivin in die
eg.
 entin, der in langen faserartigen Massen vorkommt,
dem Verf. häufig eine Pseudomorphose nach Asbest.
ehören die grünlich-weissen, glanzlosen Massen aus
h. Lancester und Delavare in Pennsylvanien und
nannte Baltimorit. Anderwärts stammt der Chry-
ı Bronzit und Actinolit her (bei Marble, Grfsch.
, Pa.).
Varietät *Marmolit* hält der Verf. mit G. J. Brush
Umwandlung des Brucits in Serpentin.

12) Kerolit,

ss-bläulichweiss, wachsglänzend, von der Grfsch.
in Maryland besteht aus:

Wasser	20,91	—	—
Kieselerde	51,09	51,02	51,20
Eisenoxydul	0,23	0,26	0,22
Magnesia	28,28	27,91	26,81

13) Von dem Monazit,

seltenen Mineral, hat der Verf. an einem Krystalle
Goldwäschen Todd's, Grfsch. Mecklenburg, N.-C.,
. Gew. bestimmt. Er fand es = 5,203 bei 12° C.

XLIII.

Ueber die Schwefelungsstufen des Eis und das Schwefeleisen der Meteoriten.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu B Decbr. 1862.)

Eine Untersuchung meteorischen Schwefeleisens mir Veranlassung, gewisse ältere Angaben über die bindungen beider Körper zu revidiren. Es hat dieser genstand in neuerer Zeit keinen Bearbeiter gefunden, die Resultate der früheren Versuche von Stromeyer Berzelius, worauf fast allein unsere Kenntniss von Sulfureten des Eisens beruht, im Ganzen einfach und schöpfend zu sein scheinen.

I. Verhalten des Eisens zum Schwefel in höherer Temperatur.

Durch Erhitzen von Eisenfeile und Schwefel Proust ein Schwefeleisen mit 37,5 p.C. Schwefel, eine Verbindung, welche auf 28 Eisen 16,8 Schwefel hält. Da die Zahlen 28 und 16 die Aeq. des Eisens des Schwefels sind, so hat Proust ein Schwefeleisen halten, welches aus je 1 At. beider bestehend, also Ein *sulfuret*, nur mit einem geringen Ueberschuss an Schwe war.

Man beruft sich heut zu Tage auf Stromeyer, d behauptet habe, das künstliche Schwefeleisen habe die Z sammensetzung des Magnetkieses, d. h. etwa 40 p.C. Schw fel, oder auf 28 Eisun 18½ Schwefel, oder 7 gegen 8 A Allein das ist ein Irrthum. Stromeyer sagt nur, d künstliche Schwefeleisen enthalte stets unverbundenes Ei *beigemengt*, und entwickelte desshalb mit Säuren et *Wasserstoff*; das künstliche Schwefeleisen, welches nach i

n Magnetkies zusammengesetzt ist, hat er gar Schwefel und Eisen dargestellt, sondern er hat noxyd mit Schwefel erhitzt, theils Strahlkies de- on den Producten, die auf diese Art entstehen, erhin die Rede sein.

n aber Stromeyer in einer und derselben Ab- eine neue und richtige Beobachtung mit einer hen Erklärung verknüpfte, hat er ein eigenthüm- sverständniss in der Wissenschaft hervorgerufen. gefunden, dass der Magnetkies und das von ihm dargestellte Schwefeleisen beim Behandeln mit erstoffsäure eine Abscheidung von Schwefel geben n ungeachtet sah er diese Körper als Schwefel- Minimo des Schwefels an.

elius machte sofort darauf aufmerksam, dass t der Fall sein könne, und indem er zu glauben Stromeyer habe sein künstliches Schwefeleisen den Bestandtheilen dargestellt, erklärt er, dass m Wege nur dann das wahre Schwefeleisen im l. h. das dem Oxydul entsprechende, 1 At. Schwe- tende Eisensulfuret, sich erhalten lasse, wenn die ht zum Schmelzen komme, denn im anderen Fall Schwefel auf und es entstehe die Magnetkies- , die er als Verbindung von Sulfuret und Sesqui- etrachtete. Berzelius' Vorschrift zur Darstel- reinen Eisensulfurets leidet indess an einem inne- rspruch, und beweist im Grunde, dass auch bei ng von überschüssigem Schwefel das Eisensulfuret Temperatur nichts davon zurückhält.

sichere Methode, reines Eisensulfuret darzustellen, n wir seit langer Zeit H. Rose, welcher ge- , dass die höheren Schwefelungsstufen des Eisens, Schwefelkies, sich durch Erhitzen in Wasserstoff- t in Sulfuret verwandeln.

dem Angeführten scheint mir, als habe nach Niemand die Zusammensetzung des gewöhnlichen refel und Eisen dargestellten Schwefeleisens unter- h wüsste nicht, dass Proust's Angabe factisch worden wäre, denn dass das Präparat die Zu-

sammensetzung des Magnetkieses habe, ist, wie eben gezeigt, eine nur irrthümlich Stromeyer zugeschriebene Behauptung.

Ich habe reines Eisen, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt, mit einem Ueberschuss von Schwefel bei verschiedenen Temperaturen zusammengeschmolzen. Stieg die Temperatur nicht bis zum Glühen, so wurde *Eisenbisulfuret* erhalten; erhitzte ich, so weit Glasgefässe diess erlaubten, so bekam ich *Eisensesquisulfuret*, was auch mit älteren Angaben von Proust, Bucholz und Gehlen im Einklang steht; liess ich endlich die Masse in starker Glühhitze (im Windofen) zum Schmelzen kommen, so erhielt ich *Eisensulfuret*, d. h. ein Schwefeleisen, welches weder mit Säuren noch in Wasserstoff freien Schwefel liefert. Hierdurch bestätigt sich mithin die alte Angabe von Proust.

Obgleich das gewöhnliche käufliche Schwefeleisen wohl niemals aus reinen Materialien dargestellt wird, so habe ich es doch untersucht, da es mir schon längst aufgefallen war, dass es bei seiner Verwendung zur Darstellung von Schwefelwasserstoff nie einen sichtlichen Absatz von Schwefel gegeben hatte, wie diess beim Magnetkies der Fall ist. Ich benutzte ein wohlgeschmolzenes, krystallinisches Präparat von Magnetkies ähnlicher Farbe, ganz homogen in der mit Blasenräumen erfüllten Masse, dessen spec. Gew. = 5,0?? war. Beim Pulvern waren wenigstens gröbere Theile von Eisen nicht zu bemerken; das Pulver war wenig magnetisch, und ich bedurfte längerer Zeit, um mittelst des Magnets eine noch nicht 0,4 Grm. betragende Menge auszuziehen. Als dieselbe analysirt wurde, ergab sie 9¼ p.C. Schwefel, zum Beweis, dass wirklich einzelne Theilchen von metallischem Eisen (die gewiss allein magnetisch sind) dem Präparat anhängen.

Wurde dieses Schwefeleisen fein gepulvert so lange geröstet, bis es vollständig in Eisenoxyd verwandelt war, so gab es (im Mittel der Versuche) 97,4 p.C. desselben, d. h. 68,2 p.C. Eisen, mithin 31,8 Schwefel, Zahlen, welche, vom Magnetkies weit entfernt, etwa 6 At. Eisen gegen 5 At. Schwefel entsprechen, so dass das gewöhnliche *Schwefeleisen* eben nichts anderes ist als Eisensulfuret, gemengt

lem reibt, mit Schwefel mengt und im Tiegel einer
Hitze aussetzt, so erhält man eine gesinterte Masse
Farbe des ursprünglichen Präparats. Ihr spec.
nun = 4,79. Sie verliert beim Glühen im Was-
icht am Gewicht. Eine Analyse ergab 64,2 Eisen
5,8 Schwefel, d. h. 28 : 15,6, also nahezu 28 : 16;
gewöhnliche Schwefeleisen hat sich nun in reines
uret verwandelt.

mich dünkt, ist hierdurch der alte Irrthum besei-
s das Eisen in der Hitze mehr als 1 At. Schwefel
lte, und Proust's Analyse gerechtfertigt.

oben bemerkt, habe ich aus reinem Eisen und
in niederen Temperaturen die beiden höheren
ingsstufen, das Sesqui- und Bisulfuret, erhalten.
sich erwarten, dass diese auch entstehen würden,
an das gewöhnliche Schwefeleisen mit Schwefel
zum Glühen erhitzte; ich habe diese Versuche
mehr in der Absicht angestellt, um zu erfahren,
dabei nicht die Magnetkiesverbindung bilde. Letz-
e ich zwar nicht, wohl aber das Sesquisulfuret er-
eilich nicht rein, sondern gemengt mit Sulfuret, so
n Wasserstoff höchstens 12,6 p.C. anstatt 15,4 p.C.
Eine noch niedrigere Temperatur hätte ohne Zwei-

Temperaturen ausgeführt; es wurde dabei immer ein gro
ser Ueberschuss an Schwefel angewandt.

Setzt man das Gemenge der starken Hitze eines gu
ziehenden Windofens einige Stunden aus, so erhält ma
eine gesinterte Masse, von der Farbe des Magnetkieses, di
jedoch kaum magnetisch ist. Diess ist *Eisensulfuret*, ge
mengt mit einigen Procenten Eisenoxyd, welche beim Glü
hen in Wasserstoff sich durch Wasserbildung verrathe
Auch durch wiederholtes Glühen der gepulverten Mass
mit Schwefel wird das Präparat nie ganz sauerstofffrei, wei
sich wohl der Schwefel früher verflüchtigt, ehe alles Eisen
oxyd zersetzt ist.

Erhitzt man Eisenoxyd und überschüssigen Schwefel
in verschlossenen Gefässen bei niederen Temperaturen, s
erhält man, je nach der Hitze, gelbgraue oder dunkl
Pulver, deren Gewicht um so grösser ist, je geringer di
Hitze; da sie aber ausser Eisen und Schwefel auch Sauer
stoff enthalten, so giebt ihre Menge keinen Aufschluss übe
ihre Natur. Ich bin noch damit beschäftigt, zu untersuche
ob sich auf diesem Wege bestimmte Verbindungen bilde

III. Verhalten von Eisenoxyd zu Schwefelwasserstoff.

Was wir hierüber wissen, beschränkt sich auf die A
gaben von Berzelius, dass nämlich bei Temperature
unter oder bis 100° sich Eisensesquisulfuret, bei Tempera
turen über 100°, aber unterhalb der Glühhitze, sich Eisen
bisulfuret bilde, weil in diesem Fall ein Theil des Schwe
felwasserstoffs zersetzt und Wasserstoff frei werde, während
der Schwefel sich mit dem anfangs entstandenen Sesqui
sulfuret verbinde. Berzelius hat aber, wie es scheint
das Detail dieser interessanten Versuche nicht publicirt, s
dass man nicht weiss, ob er die Zusammensetzung der ent
standenen Producte wirklich durch die Analyse ermittelt
oder nur aus ihrer Menge erschlossen, und ob er das Frei
werden von Wasserstoff wirklich beobachtet hat.

Ich habe mich vorläufig darauf beschränkt, die Ein
wirkung beider Körper bei Temperaturen nahe unterhalb
der Glühhitze zu untersuchen. Der Versuch wurde vo

zu Zeit unterbrochen, die Gewichtszunahme des Eisen-
s bestimmt, das entstandene graue pulvrige Product in
Theilen gemengt und von neuem der Wirkung des
efelwasserstoffs ausgesetzt. Die flüchtigen Producte,
er und freier Schwefel wurden fortgetrieben. In zwei
ängigen Versuchen erhielt ich nach wiederholter Be-
ung eine und dieselbe Menge, nämlich von 100 Th.
oxyd 124 Th. des Products, welches auf Grund der
sen als ein Oxysulfuret, bestehend aus 1 At. Eisen-
und 3 At. des ihm entsprechenden Sesquisulfurets
htet werden muss, und beim Erhitzen in verschlosse-
efässen schweflige Säure entwickelt. Beim Glühen
sserstoff verliert es 18½ p.C., wovon genau ½ = Sauer-
½ = Schwefel sind, und verwandelt sich in ein Ge-
e von 1 At. Eisen und 3 At. Eisensulfuret.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei niederer Tem-
ur sich Oxysulfurete bilden, welche reicher an Eisen-
sind, worüber weitere Versuche Aufschluss geben
n.

Die Existenz von Oxysulfureten ist beim Eisen bisher
chtet geblieben. Ich habe schon oben erwähnt, dass
aus Eisenoxyd und Schwefel in gelinder Hitze sauer-
altige Producte erhält, von denen ich vorläufig aber
entscheiden mag, ob sie Gemenge sind. Berzelius
schon auf diesem Wege ein braunes magnetisches,
Erhitzen leicht verglimmendes Pulver erhalten, wel-
sich in Säuren ohne Schwefelwasserstoff zu entwickeln
nem Oxydulsalz auflöste, und welches ein Oxysulfuret
en sein kann. Ich habe, dem bereits Angeführten
e, die Versuche in dieser Richtung noch nicht so weit
setzt, um darüber etwas sagen zu können*).

Man könnte fragen: Wie kommt es, dass Berzelius da ein
Schwefeleisen erhalten hat, wo ich ein Oxysulfuret erhielt?
f erwidere ich, dass Fe_2S_3 53,8, das Oxysulfuret 56,8 p.C.
enthält; dass jenes 15,38, dieses 16,31 p.C. in Wasserstoff ver-
, dass man also beide Verbindungen nur unterscheiden kann,
man die Menge des Schwefels bestimmt. *Leicht entsteht* also

IV. Verhalten des Schwefelkieses in der Hitze.

Was aus dem Schwefelkies bei starkem Erhitzen wer
ist bis jetzt eigentlich immer zweifelhaft geblieben. St
meyer erhielt (wenigstens aus Strahlkies) die dem Magn
kies entsprechende Verbindung; Berzelius führt ebenfa
an, dass der Schwefelkies nicht die Hälfte, sondern nu
seines Schwefels verliere. Dagegen fand Bredberg
Versuchen mit Fahluner Schwefelkies, dass derselbe
starker Hitze geschmolzen, sich in Eisensulfuret verwand
welches er analysirt hat.

Ich liess gepulverten Schwefelkies von Freiberg
einem verschlossenen Tiegel einige Stunden stark glüh
Der Rückstand war nicht geschmolzen, sondern stellte e
blaugraues unmagnetisches Pulver dar, dessen spec. Ge
= 4,494 war, welches in Wasserstoff 3,8 p.C. Schwefel v
lor, und 61 Eisen gegen 39 Schwefel, d. h. 28 Eisen geg
18 Schwefel enthielt, mithin eine dem Magnetkies entsp
chende Zusammensetzung hat.

Ich habe den Schwefelkies über der Lampe in P
cellan und Glasgefässen in einem Strom trockner Kohl
säure geglüht und ganz dasselbe Resultat erhalten. D
Verlust betrug etwa 24 p.C.*).

Hierdurch bestätigt sich Stromeyer's Angabe, u
das von Bredberg erhaltene Sulfuret ist vielleicht d
Product einer noch stärkeren Hitze, als bei allen die
Versuchen angewandt wurde.

V. Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses.

Die Analysen, welche zur Berechnung dienen könn
sind: Magnetkies von Treseburg (Stromeyer); aus B
silien und von Fahlun (Plattner); von Bodenm

---

die Frage: hat Berzelius dieses Oxysulfuret für das reine Sesq
sulfuret angesehen?

100 $\dot{F}e$ = 130 $\dddot{F}e$.

Ich erhielt 124 Th. Oxysulfuret.

*) *Bliebe* Eisensulfuret zurück, so müsste er fast 27 p.C. ausmach

. Rose und Graf Schaffgotsch). Alle gehören einer
t an, in welcher das Atomgewicht des Eisens zu niedrig
enommen wurde, bedürfen daher einer kleinen Correction.
theile das Resultat der desfallsigen Rechnung hier mit
l setze den aus der Differenz berechneten Schwefelgehalt
eben, weil ich glaube, dass die Eisenbestimmung im
hältniss weit genauer ist als die Schwefelbestimmung
: Analysen haben auch immer einen Ueberschuss ge-
ert).

			Fe	S
1)	Treseburg.	Stromeyer.	59,86	40,14
2)	Brasilien.	Plattner.	60,20	39,80
3)	Fahlun.	Derselbe.	60,29	39,71
4)	Bodenmais.	Schaffgotsch.	61,15	38,85
5)	„	Derselbe.	61,19	38,81
6)	„	H. Rose.	61,56	38,44

Der Eisengehalt schwankt also von 59,86 bis 61,56 p.C.,
h. um 1,7 p.C. Diess würde bei einer sehr einfach zu-
mmengesetzten Verbindung nicht viel bedeuten; anders
t es beim Magnetkies, dessen Schwefeleisen dem Sulfuret
o nahe liegt. Hier ändert sich das Verhältniss der Atome
von Eisen und Schwefel (oder das Verhältniss von Sulfuret
und Sesquisulfuret in der Verbindung), je nachdem man
die Extreme oder das Mittel der Analysen als Grundlage
wählt. Denn man kann sich leicht überzeugen, dass

Stromeyer's Analyse $= Fe_6S_7 = \overset{\prime}{Fe}_4\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$

H. Rose's Analyse $= Fe_{11}S_{12} = \overset{\prime}{Fe}_9\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$

das Mittel aller Analysen $= Fe_8S_9 = \overset{\prime}{Fe}_6\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$

ntspricht.

Man möchte glauben, dass ein so einfacher Versuch,
ie das Glühen des Magnetkieses in Wasserstoff ist, die
rage entscheiden könnte. Denn diejenige Menge Schwe-
l, welche bei dem Uebergange des Magnetkieses in Eisen-
ulfuret frei wird, ist für

$Fe_6S_7 = \frac{1}{7} : 40 = 5{,}714$ p.C.
$Fe_7S_8 = \frac{1}{8} : 39{,}5 = 4{,}937$ „
$Fe_8S_9 = \frac{1}{9} : 39{,}13 = 4{,}348$ „
$Fe_9S_{10} = \frac{1}{10} : 38{,}84 = 3{,}884$ „
$Fe_{10}S_{11} = \frac{1}{11} : 38{,}6 = 3{,}51$ „
$Fe_{11}S_{12} = \frac{1}{12} : 38{,}4 = 3{,}20$ „



also Werthe, deren Unterschiede sich leicht sollten erl
nen lassen. Nun gab der Magnetkies

aus Brasilien	4,92 p.C.	Plattner
von Fahlun	4,72 „	
von Bodenmais	3,36 „	Graf Schaffgotscl

Sind nun desshalb die Ausdrücke Fe_7S_8 für jene bei
und $Fe_{11}S_{12}$ für den letzteren gerechtfertigt? Jeden
bedarf es noch weit mehr Analysen, um die Frage zu
scheiden, ob der Magnetkies $\overset{\prime}{Fe}_n\overset{\prime\prime\prime}{Fe}_m$ sei, was schon fr
Graf Schaffgotsch zu beweisen suchte.

Die häufige Gegenwart von Schwefelkies könnte
Vermuthung begründen, dass der schwefelärmste Mag
kies auch der reinste gewesen sei. In diesem Fall mü
wir der Analyse H. Rose's, also der Formel Fe_1
$= \overset{\prime}{Fe}_9\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ den Vorzug geben.

Für jetzt möchte es am besten sein, die Formel F
$= \overset{\prime}{Fe}_6\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ anzunehmen, welche dem Mittel der Analysen
nächsten kommt.

V. Das specifische Gewicht der Schwefelungsstufen des Eisens.

Das specifische Gewicht des Eisensulfurets, FeS,
zwar des aus Schwefelkies durch Wasserstoff reducirte
von G. Rose gefunden = 4,668—4,
Ich fand das durch Glühen von gewöhnlichem Schwefeleisen mit Schwefel dargestellte = 4,
Dasselbe nach dem Glühen in Wasserstoff = 4,
Die durch Glühen von Schwefelkies entstehende Verbindung Fe_8S_9 = 4,
Es scheint also, dass das Sulfuret = 4,7—4,
wiegt.
Die künstliche Verbindung Fe_8S_9 ist = 4,5
die natürliche, krystallisirte, der Magnetkies = 4,6
Endlich das krystallisirte Bisulfuret wiegt
als zweigliedriger Speerkies 4,85—4,9
als regulärer Schwefelkies 5,0—5,2

Die Dichte der Schwefelungsstufen des Eisens steht zu den relativen Mengen der beiden Bestandtheile nicht in directer Beziehung.

VI. Ueber das Schwefeleisen der Meteoriten.

Durch die Untersuchungen von G. Rose ist das Vorkommen des Magnetkieses in den Meteorsteinen von Juvenas und Stannern ausser Zweifel gesetzt. Berzelius äusserte später die Vermuthung, dass auch Eisensulfuret im Meteoreisen enthalten sei, und bezeichnete dessen Analyse als sehr wünschenswerth.

Bei meinen Versuchen mit dem Meteoreisen von Seeläsgen bemühte ich mich, auch die darin vorkommenden cylindrischen Massen von Schwefeleisen für sich zu analysiren. Indem ich die darin gefundenen 1¼ p.C. Nickel nebst so viel Eisen in Abzug brachte, als für die Mischung des umgebenden Nickeleisens erforderlich war, ergab sich in der That für das Schwefeleisen die Zusammensetzung des Sulfurets.

Aehnliche Versuche hat Taylor mit dem Schwefeleisen des Meteoreisens von Toluca angestellt. Allein er fand darin 7¼ p.C. Nickel und Kobalt. Da nun das Nickeleisen dieses Meteoriten selbst nur kaum 10 p.C. dieser beiden Metalle enthält, so müsste man annehmen, das Schwefeleisen sei nickelhaltig, was doch sehr fraglich ist, wie denn überhaupt die Analyse einer Wiederholung bedarf.

Das Meteoreisen von Knoxville, Tazewell County, Tennessee, enthält nach Smith ein graues Schwefeleisen, welches die Zusammensetzung des Sulfurets hat, man mag den geringen Nickelgehalt (¼ p.C.) als der Hauptmasse angehörig betrachten oder nicht.

Vor Kurzem theilte mir Herr G. Rose ein Schwefeleisen aus dem Meteoreisen von Sevier County, Tennesee, mit, welches im Ansehen an Magnetkies erinnert, und einzelne metallische Theilchen von Nickeleisen enthält, die dem Magnet folgen. Ich habe in zwei Analysen 1,5—1,9 p.C. Nickel gefunden, und die Verhältnisse des Schwefels und Eisens der Art, dass bei der Hinzurechnung des Nickels zu letzteren auch hier Eisensulfuret sich ergiebt.



Indessen halte ich weder diese noch meine fi
Versuche mit den Einschlüssen des Meteoreisens v
läsgen für hinreichend, um die Frage: ob Magnetki
Sulfuret? sicher zu entscheiden, die allerdings we
geringen Zusammensetzungsdifferenz des Sulfurets u
Magnetkieses sehr schwierig ist. Denn wenn man
Ansicht ausgeht, das Schwefeleisen sei in allen
Magnetkies, so wird die in Abzug zu bringende
Eisen um etwas grösser, allein dieses Mehr ändert d
hältniss von Nickel und Eisen nur in geringem Gra
Rechnung allein gewährt mithin keine Sicherheit.

Wenn man sich erinnert, dass es sowohl nicke
Magnetkiese giebt (Modum, Klefva, Pennsylvanie
auch, dass nach Scheerer in Norwegen ein nicke
Eisensulfuret vorkommt, welches nach den Fläch
Oktaëders spaltbar sein soll, wird man auch in dem
feleisen der Meteoriten einen Nickelgehalt vorau
dürfen, und dann wird es noch weit weniger gerecl
sein, denselben lediglich einer Beimengung von Nic
zuzuschreiben. Nun giebt Magnetkies in Wasserstoff
fel ab, Eisensulfuret aber nicht. Ich habe diesen
mit dem zuletzt erwähnten Schwefeleisen angestellt
der That 1,2 p.C. freien Schwefel erhalten. — Ma
und Eisensulfuret unterscheiden sich in ähnlicher A
Auflösen in Chlorwasserstoffsäure. Ich erhielt im vo
den Fall 1,44 p.C. Schwefel. Diese Versuche lehre
dass die Substanz nicht reines Sulfuret sein könne
sie ergeben andererseits viel weniger Schwefel als
kies unter gleichen Umständen.

Das specifische Gewicht des Schwefeleisens im
eisen ist

von Seeläsgen	=	4,787
von Toluca	=	4,822
von Knoxville	=	4,75
von Sevier Co.	=	4,817

gefunden. Jede Beimengung von Nickeleisen mu
das specifische Gewicht des reinen Schwefeleisens e
so dass auch diese Bestimmungen nicht als Beweise
können.

XLIV.
er den angeblichen Stickstoffgehalt des Roheisens.

Von

Rammelsberg.

Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Decbr. 1862.)

ekanntlich ist in den letzten Jahren die Behauptung stellt worden, dass Stahl und Roheisen, ja selbst Stab- *Stickstoff* enthalten, und es hat sich in Frankreich en Frémy und Caron eine weitläufige Discussion nnen, indem Jener den Stickstoff als einen wesent- , dieser als einen zufälligen Bestandtheil der genann- örper betrachtet.

Vas den Stahl betrifft, so behauptet Frémy, dass bei Bildung des Cementstahls das Stabeisen Kohlenstoff Stickstoff aufnehme, dass der Stahl diesen Stickstoff Glühen in Wasserstoff in der Form von Ammoniak

Aber der Stickstoffgehalt in den Eisenarten ist schon vor länger als 20 Jahren von Schafhäutl in München behauptet worden*), welcher sagt, dass manches Roheisen mit Kali Ammoniak entwickele, dass der beste englische Gusstahl 0,18 p.C. Stickstoff enthalte, dass die Rückstände vom Auflösen des Eisens in Säuren stickstoffhaltig seien. Obwohl nun später Marchand durch eine Reihe von Versuchen zu dem Schluss gelangt war, ein Stickstoffgehalt sei im Roheisen und Stahl nicht mit Sicherheit anzunehmen, auch die Rückstände beim Auflösen derselben frei von Stickstoff gefunden hatte, so hat doch Frémy neuerdings seine Behauptungen auch für das Roheisen geltend zu machen gesucht und sogar die kühne Hypothese aufgestellt, Roheisen und Stahl seien Verbindungen von Eisen mit einem aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radical, dessen Zusammensetzung durch Substitution verändert werden könne, und dessen Zersetzungsproducte beim Auflösen dieser Stoffe in Säuren zum Vorschein kommen.

Es scheint, dass Frémy's Ideen durch die interessanten Versuche Wöhler's und Deville's, nach welchen Bor, Kiesel und Titan sich in der Hitze mit dem Stickstoff der Luft direct verbinden, eine Stütze erhalten könnten. Findet sich doch Cyankalium im Eisenhohofen, ist die kupferrothe krystallisirte Substanz, welche man mit Wollaston lange für Titan hielt, doch nach Wöhler ein Cyan-Stickstofftitan, und hat noch neuerlich H. Rose in der Kieselsäure der Hohöfen 0,1 p.C. Stickstoff nachgewiesen, so dass Caron glaubt, wenn Roheisen Stickstoff enthalte, so sei er an Kiesel oder Titan gebunden. Allein Eisen nimmt an sich in der Hitze keinen Stickstoff auf; die Versuche von Berthollet, Thénard, Savart, Dupretz, Buff und Frémy scheinen nur zu beweisen, dass Eisen beim Erhitzen in Ammoniak bei einer gewissen Temperatur sich mit Stickstoff verbinden kann, und dass nur die Methode des Letzteren, Rothglühen von Eisenchlorür in Ammoniak, ein wirkliches Stickstoffeisen liefert. Insbesondere aber ist in Betracht zu ziehen, dass die Bedingungen bei der Dar-

*) *Lond. and. Edinb. phil. Mag. 1839.* Dies. Journ. XIX, 159.

s der daraus gepuddelte Stahl, widerlegt.
mag hier ganz unerörtert bleiben, ob so ungemein
Mengen Stickstoff, wie namentlich die späteren Ver-
Frémy's u. A. in den Eisensorten ergeben, auf die
ffenheit derselben von irgend welchem Einfluss sind.
m schien es mir wichtig, dasjenige Roheisen auf
Gehalt an Stickstoff zu prüfen, aus welchem der so-
te Rohstahl dargestellt wird. Es ist diess diejenige
s weissen Roheisens, welche man Spiegeleisen zu
pflegt, und welche aus Spatheisenstein mit Holz-
erblasen wird. Ich liess mehrere Pfunde desselben
ünnter Schwefelsäure auflösen, und sowohl die Auf-
als den kohligen Rückstand auf Stickstoff unter-
Aus jener wurde der grösste Theil des Eisenvitriols
stallisirt, die Mutterlauge dann mit Kalkhydrat de-
Dadurch wurde in der That etwas Ammoniak er-
und in Form von Platinsalmiak bestimmt. Allein
aus berechnete Stickstoff beträgt 0,002 eines Procents,
$\frac{1}{500}$ des Eisens, und diese geringe Menge für wesent-
halten, streitet wohl gegen alle Wahrscheinlichkeit.
'rémy ist aber der Rückstand stickstoffhaltig; allein
durch Erhitzen mit Kalilauge noch mit Natronkalk
r aus Spiegeleisen erhaltene Ammoniak; aber er ent-
uch kein Titan. Auch derjenige kohlige Rückstand,
r beim Auflösen von Roheisen mit Hülfe eines elektri-

Eigenschaft, und die alte Beobachtung von Austin, Che-
vallier und Berzelius, dass feuchte Eisenfeile an der
Luft Ammoniak bildet, und dass der Eisenrost solches ent-
hält, ist vielleicht nicht aus einer Wasserzersetzung, sondern
lediglich aus der Absorption des in der Luft enthaltenen
Ammoniaks zu erklären.

Ich liess zerkleinertes Spiegeleisen mit Wasser abspü-
len und mit Kalilauge erhitzen, erhielt aber kein Ammoniak.
Hatte das Eisen aber einige Tage an der Luft gelegen, so
konnte nun eine merkliche Menge Ammoniak erhalten
werden.

Wenn hiernach gerade in demjenigen Roheisen, welches
vor allem anderen zur Stahlbildung geeignet ist, kein we-
sentlicher Gehalt an Stickstoff sich nachweisen lässt, wenn
andererseits die Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak von
Eisen und anderen Körpern aus der Luft aufgenommen
wird, in Betracht gezogen wird, so darf man wohl nicht
glauben, dass Frémy's Ideen auf die Metallurgie des
Eisens von Einfluss sein und die Theorie der Cementstahl-
bildung modificiren können.

XLV.

Weitere Notizen über das Melin und seine Umwandlung in Meletin.

Von

W. Stein.

In meiner letzten Arbeit*) über das Melin habe ich
nachgewiesen, dass dasselbe nicht identisch mit Quer-
melin ist, wie Hlasiwetz behauptet hatte, sondern sich
im vollkommen trocknen Zustande von Letzterem durch

*) Dies. Journ. LXXXV, 351 und Programm der polyt. Schule
zu Dresden 1862.

ein Mehr von Wasserelementen unterscheidet. Ich sprach zugleich die Vermuthung aus, dass die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Meletins und der beiden genannten Körper, sobald die Analysen des Ersteren unzweifelhaft festgestellt seien, sich durch ein Hinzutreten der Elemente der Ameisensäure zu den Elementen des Melins und Quercimelins unter Austritt von den Elementen des Wassers veranschaulichen lassen.

Auf die Bemerkungen, zu welchen meine Arbeit Herrn Prof. Hlasiwetz veranlasst hat, näher einzugehen, glaube ich unterlassen zu dürfen. Ich spreche nur das Bedauern aus, dass er meine gewiss schonende Widerlegung seiner Ansichten nicht richtiger zu würdigen wusste.

Wichtiger ist es, dass unabhängig, aber mit mir zu gleicher Zeit, die Herren Zwenger und Dronke über denselben Gegenstand gearbeitet haben, und, was das Thatsächliche betrifft, zu denselben Resultaten gelangt sind, wie ich*). Nur unsere Interpretationen der gewonnenen Resultate weichen von einander ab.

Sie haben sogar, was mir zu meinem Bedauern früher entgangen ist, schon vorher einen werthvollen Beleg für den von mir aufgestellten Satz geliefert, dass es eine Gruppe von natürlich vorkommenden gelben Farbstoffen gebe, welche unter einander in ähnlichen Beziehungen stehen wie die verschiedenen Zuckerarten. Das von ihnen entdeckte Robinin**) steht nämlich zwischen Melin und Quercimelin, indem es mehr Wasserelemente als Letzteres und weniger als Ersteres enthält, mitten inne. Nach ihnen hat

Melin die Formel	$C_{50}H_{32}O_{34}$.
Robinin	$C_{50}H_{30}O_{32}$.
Quercimelin	$C_{50}H_{28}O_{30}$.

Ich erlaube mir daher, ihnen vorzuschlagen, dass sie demselben den Namen Robinimelin oder, weil es aus den Blüthen gewonnen wird, Anthomelin geben möchten.

Der Körper, den ich in den Blüthen von *Cornus mascula*

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 145.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. I, 257.



beobachtet und seinen Reactionen nach für Melin gehalten habe, ist möglicher Weise nichts anderes als Robinin.

Leicht möglich, dass eine weitere Verschiedenheit dieser Verbindungen in der verschiedenen Gruppirung der Atome liegt, und die eine mehr, die andere weniger Saccharid enthält, worauf Zwenger und Dronke in ihrer Arbeit Rücksicht nehmen. Ich glaube jedoch, dass diess vorläufig noch nicht bewiesen ist, da ich bei gleicher Arbeit mit demselben Material sehr verschiedene Mengen von Meletin erhalten habe. Indessen giebt doch die hierüber von Rochleder, der auf diesem Gebiete der Forschung Meister ist, abgegebene Meinung der Erscheinung ein grösseres Gewicht.

Vergleicht man die Formeln, welche Zwenger und Dronke dem Melin und Quercimelin gegeben haben, mit der von ihnen für das Meletin angenommenen, so ergiebt sich, dass zwischen beiden die von mir hervorgehobene Beziehung vorhanden ist. Denn fügt man zu

$C_{50}H_{32}O_{34}$ = Melin

die Elemente v. Ameisensäure $\quad 2 \quad 1 \quad 3$

$= C_{52}H_{33}O_{37}$

und zieht hiervon ab $\quad\quad 13 \quad 13$ = 13 At. Wasser

so bleiben $\quad C_{52}H_{20}O_{24}$,

d. i. zwei Atome Meletin nach der Formel $C_{26}H_{10}O_{12}$, die es von den genannten Herren erhalten hat.

Was man auch gegen die von mir zur Veranschaulichung der Beziehungen zwischen Meletin und einigen anderen Körpern angenommene Ansicht einzuwenden haben möchte, man wird ihr die aus den Resultaten der Analyse ungezwungen hervorgehende Berechtigung und die Uebersichtlichkeit nicht bestreiten können, auch wenn man nicht zugeben will, dass zugleich die Entstehungsweise des Meletins durch sie angedeutet werde. Diese Beziehungen sind sogar hervorgetreten, ungeachtet die Herren Zwenger und Dronke den fraglichen Verbindungen ganz andere Formeln beilegen als ich. In den verschiedenen Formeln liegt überhaupt der einzige Differenzpunkt, der noch zu entscheiden übrig bleibt, und zwar fragt es sich, ob im Melin und Quercimelin Sauerstoff und Wasserstoff zu gleichen Atomen, und wie viel Kohlenstoffatome in diesem und

n Meletin angenommen werden müssen. Die erste Frage
st sich aus den Elementaranalysen beantworten, und ihre
ntwortung ist, wie mich dünkt, nicht schwer. Die zweite
s aus den relativen Mengen der Spaltungsproducte be-
wortet werden und ist schwieriger.

Die Beantwortung der ersten Frage erscheint mir leicht,
l es nur gilt, das Verhältniss zwischen Wasserstoff und
erstoff zu prüfen, wie es die vielen vorhandenen Ana-
n nachweisen. Man kann und muss diess vor allen
gen ohne Rücksicht darauf thun, dass aus dem Melin
sauerstoffreichere Meletin durch Spaltung entsteht.
llte man diess nicht thun, so würde man der Speculation
grösseres Recht einräumen als den Thatsachen, was
h offenbar unstatthaft wäre.

Aus den Mittelzahlen der vorhandenen Analysen er-
en sich nun die folgenden Verhältnisszahlen:

Bornträger.	Rochleder und Hlasiwetz.
H 5,54 : O 44,16	H 5,70 : O 44,15
= 1 : 7,971	= 1 : 7,745
Stein (1853).	Stein (1862).
H 5,545 : O 43,608	H 5,65 : O 44,39
= 1 : 7,864	= 1 : 7,856
Zwenger und Dronke (aus Raute).	Zwenger und Dronke (aus Cappern).
H 5,52 : O 45,04	H 5,425 : O 45,005
= 1 : 8,158	= 1 : 8,295

Man könnte glauben, die früher analysirten Producte
grünlicher Farbe seien sauerstoffärmer gewesen in Folge
r Beimengung von Phytochlor. Wäre diess aber die
re Ursache des Sauerstoffverhältnisses, dann müssten
othwendig auch einen höheren Wasserstoffgehalt zeigen,
es müsste das im Jahre 1862 von mir analysirte Pro-
, was auf das vollkommenste gereinigt war, doch eine
kirte Verschiedenheit zeigen.

Um indessen hierüber alle Zweifel zu beseitigen, stellte
nochmals nicht weniger als ½ Pfund Melin aus chine-
hen Gelbbeeren dar, löste das rohe Product in Weingeist
fällte es mit Bleiessig in fünf Portionen aus. Den



dritten Bleiniederschlag zersetzte ich mit Schwefelwasser-stoff und analysirte das durch Ausziehen des Schwefelblei mit Alkohol erhaltene und durch Wasser ausgefällte, rei gelbe Product.

0,218 hinterliessen keine Asche und lieferten 0,4C Kohlensäure = 0,109090 C, 0,111 Wasser = 0,012333 H in 100 Theilen:

C	50,041
H	5,657
O	44,302

H : O = 1 : 7,831.

Da diese Analyse mit dem Mittel meiner Analysen vo 1862 vollkommen übereinstimmt, so ist dadurch der Bewei geliefert, dass ich in beiden Fällen reines Material unte den Händen hatte, und ich glaubte von weiteren Analyse absehen zu dürfen. Zugleich beweisen die Resultate abe auch, dass die Zahl der Sauerstoffatome im Melin nicl grösser sein kann als die der Wasserstoffatome.

Die von mir wiederholt gefundenen Verhältnisse stehe in Uebereinstimmung mit allen übrigen, nur die vo Zwenger und Dronke weichen davon ab, indem sie ei grösseres Sauerstoffverhältniss nachweisen. Ich glaube i dessen für die Abweichung die Erklärung geben zu könne

Um zu ermitteln, ob es vielleicht möglich sei, die Ele mente der Ameisensäure dem Melin direct einzuverleibe und es dadurch in Meletin überzuführen, stellte ich ei grosse Zahl verschieden abgeänderter Versuche an, oh indessen mit Sicherheit zu dem erwarteten Resultate zu g langen. Ich machte aber dabei die Beobachtung, dass d Ameisensäure bei sehr kurzdauernder Berührung schon d Melin spaltet. Zum Beweise dessen führe ich die Resulta eines Versuches an, wo ich in concentrirter wässrig Ameisensäure Melin kochend löste, das beim Erkalten wi der Abgeschiedene nach vollständigem Auswaschen de Säure in Alkohol löste und diese Lösung in verschieden Portionen mit Wasser fällte. Die Analysen der verschie denen Producte führe ich unter 1, 2 und 3 an, ohne dam die Reihenfolge ihrer Ausscheidung zu bezeichnen, auf di ich nicht geachtet habe.

1) 0,250. — Asche 0,00025.
Kohlensäure 0,4495 = 0,1225908 C.
Wasser 0,107 = 0,01188 H.
2) 0,273. — Asche 0,0005.
Kohlensäure 0,520 = 0,141818 C.
Wasser 0,117 = 0,01300 H.
3) 0,101. — Asche 0,00075.
Kohlensäure 0,2175 = 0,059316 C.
Wasser 0,037 = 0,004111 H.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.
C	49,085	52,043	59,168
H	4,760	4,770	4,100
O	46,155	43,187	36,732

Vergleicht man das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff in diesen Analysen mit dem wie es das Melin zeigt, so stellt es sich wie 1 : 9, also mit letzterem gleich dar, und man könnte wohl annehmen, es seien alle drei Producte Meletin, 1 und 2 aber mit einem grösseren Wassergehalt, der bei 110° nicht entfernbar ist. Indessen erfordert diess doch noch weitere Versuche, von denen ich vorläufig absehen muss.

Bei höherer Temperatur in geschlossenen Röhren, wie später angeführt werden wird, wirkt die Ameisensäure wie Schwefelsäure. 1 Grm. Melin mit 60 Tropfen wässriger Ameisensäure auf 110° erhitzt, lieferte nach Abzug des Ulmins 0,462 Meletin.

Die Ameisensäure besitzt überdiess in bemerkbarer Weise das Vermögen, die Löslichkeit des Melins in Wasser zu vermehren und es in eine in Wasser lösliche, im Verhalten dem Farbstoffe des Strohs und der gelben Blätter ähnelnde Substanz zu verwandeln. Es erinnert diess an die Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in Schleimzucker, und man könnte das so veränderte Product „Schleimmelin“ nennen.

Analog der Ameisensäure, nur schwächer, wirkt die Essigsäure, wie die folgenden Analysen 1 und 2 beweisen. Das Material zu denselben ist dadurch erhalten worden, dass ich in Essigsäure von circa 60 p.C. Hydratgehalt

Melin kochend löste, das nach dem Erkalten auskryst sirte in Alkohol löste und die alkoholische Lösung d Wasser fällte.

1) 0,265. — Asche 0,0005.

Kohlensäure 0,505 = 0,137724 C.
Wasser 0,121 = 0,013444 H.

2) 0,226. — Asche 0,0005.

Kohlensäure 0,4285 = 0,116868 C.
Wasser 0,1015 = 0,011277 H.

Beide Proben waren bei 120° im trocknen Luftstr getrocknet und zeigten daneben das Eigenthümliche, ihre etwas grünliche Farbe in eine rein gelbe überg Ihre Lösungen reducirten die alkalische Kupferlösung.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	52,069	51,823
H	5,082	5,000
O	42,847	43,177

Verhältniss von H : O = 1 : 8,4. — 1 : 8,6.

Die Essigsäure lässt also das Melin nicht unverä auskrystallisiren, wie man früher annahm, sondern er unverkennbar den Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt, sie bringt eine partielle Spaltung desselben hervor.

Daraus erklärt sich das Resultat der von mir mitgetheilten Analyse, welche Herrn Prof. Hlasiwetz, gleich sie *nur vereinzelt dastand, von einem meiner Schüler geführt* war, und von allen anderen bis dahin bekan abwich, zur Aufstellung seiner irrthümlichen Ansicht leitete.

Die Herren Zwenger und Dronke haben nun sonst wohl gereinigtes Material mit einer Flüssigkeit, we Essigsäure enthielt, erhitzt, bis die Säure verdunstet und diess genügt, wie ich glaube, um das grössere Sa stoffverhältniss, was sie gefunden haben, zu erklären.

Uebrigens ist ausserdem noch zu berücksichtigen, das Melin, namentlich, wie es scheint, im aufgelösten stande, gar nicht unveränderlich ist. Wenn man die a holischen Lösungen verdunstet, so bildet sich nach me Beobachtungen an den Stellen, wo ein Theil vertrock

eine bräunliche Substanz, auch wenn das gelöste Material sehr rein war. Wenn man andererseits die alkoholischen Lösungen mit Wasser fällt, so erhält man eine Mutterlauge, die bräunlich gefärbt ist, kein krystallinisches Melin mehr liefert, und nach dem Verdunsten einen braunen amorphen Rückstand (Schleimmelin) hinterlässt. Von verschiedenen Darstellungen zeigte derselbe die nämlichen Eigenschaften. Er war in Wasser leicht löslich, wurde durch Schwefelsäure nicht mehr in Meletin verwandelt, reducirte Kupferoxydlösung schwach, wurde von Leimlösung gefällt, verhielt sich aber im Uebrigen wie unreines Melin. — Die folgenden Proben 1 und 2 sind von verschiedenen Darstellungen und bei 100° getrocknet.

1) 0,224. — Asche 0,030.
Kohlensäure 0,344 = 0,09381818 C.
Wasser 0,093 = 0,010333 H.

2) 0,2515. — Asche 0,007.
Kohlensäure 0,4505 = 0,12286365 C.
Wasser 0,122 = 0,012444 H.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	48,366	50,250
H	5,326	5,089
O	46,308	44,661

Die Beantwortung der zweiten Frage verlangt die Bestimmung der Menge und Zusammensetzung der Spaltungsproducte des Melins, die jedoch vorläufig, was die Menge betrifft, noch mit einiger Unsicherheit behaftet ist.

Die folgenden Versuche, welche ich zur Beantwortung dieser Frage unternommen habe, sind in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt worden, um die Bedingungen, unter denen die Ausführung erfolgte, nicht blos für die verschiedenen Versuche jeder Reihe gleichförmig zu haben, sondern sie überhaupt genauer bestimmen zu können.

I.

2 Röhren mit je 2 Grm. lufttrocknes Melin von 4,4 p.C. Wassergehalt bei 100° 20 C.C. Wasser und 15 Tropfen rectificirter Schwefelsäure bei 100° 5 Stunden lang erhitzt.

Gewicht des Meletins bei 100⁰ getrocknet:

1.	2.
0,995	0,975

Von 100 Theilen wasserfreien Melins:

0,520	0,510

II.

Drei Röhren, (1, 2, 3) enthielten je 1 Grm. lufttrockne Melin mit einem Wassergehalt von 6,4 p.C. 20 C.C. de stillirtes Wasser und 1 und 2 je 5; 3 10 Tropfen rectifi cirte Schwefelsäure. Der Versuch dauerte 5 Stunden un die Temperatur wurde auf 100⁰ C. erhalten. Beim Oeffne der Röhren nach dem Erkalten war eine Luftverminderun zu beobachten, die, wenigstens der Hauptsache nach, a Rechnung der Luftverdünnung beim Zuschmelzen der Röh ren zu setzen ist. Das gebildete Meletin wurde auf einem gewogenen und bei 100⁰ getrockneten Filtrum gesammel ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer rea girte, bei 110⁰ getrocknet und gewogen, hierauf in 90 pro Weingeiste gelöst und das Filter, auf welchem ein braune Körper (Ulmin) zurückblieb, nochmals gewogen.

Das Filtrat, welches neben dem Saccharid noch unve kennbar Meletin enthielt, wurde mit kohlensaurem Bleioxy neutralisirt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, die Flü sigkeit durch Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxy befreit und schliesslich theils im Vacuum, theils bei 100 abgedampft, wobei es im einen wie im anderen Falle a brauner amorpher Körper zurückblieb. Nach Abzug de Ulminrückstandes wog das erhaltene

	1.	2.	3.
Meletin	0,439	0,438	0,449

Bei 3 beobachtete ich zu spät erst, dass ein Glassplitte auf das Filtrum gekommen war; es ist also anzunehme dass die Menge des Meletins auch in diesem Versuche mi den beiden anderen übereinstimmt.

	1.	2.
Gewicht des Saccharids	0,443	0,375

Von 3 verunglückte der Versuch.

Auf wasserfreies Melin berechnet sind die erhaltenen Mengen:

	1.	2.
von Melin	0,469	0,467
von Saccharid	0,473	0,400
	0,942	0,867

Die Bestimmung des Saccharids von 2 kann, wie man sieht, unmöglich richtig sein, obgleich ich nicht weiss, wo und wie ein Fehler dabei untergelaufen ist.

III.

Vier Röhren enthielten je 1 Grm. lufttrocknes Melin mit 15 p.C. Wassergehalt, eine fünfte 2 Grm. desselben und je 8 Tropfen Schwefelsäure. Der Versuch dauerte 24 Stunden, die Temperatur war 110° C. Im Uebrigen war Alles wie bei II. Gewicht des Meletins nach Abzug des Ulmins:

1.	2.	3.	4.	5.
0,470	0,439	0,451	0,454	0,930

Für 5 beträgt also das Gewicht pr. 1 Grm. 0,465

Gewicht des Saccharids:

0,441	0,442	0,446	0,656	1,002

bei 5 kommen auf 1 Grm. 0,501

Auf wasserfreie Substanz berechnet:

Meletin	0,497	0,466	0,477	0,480	0,492
Saccharid	0,467	0,468	0,472	0,694	0,530
	0,964	0,934	0,949	1,174	1,022

IV.

Fünf Röhren mit je 1 Grm. wasserfreien Melins, im Uebrigen wie II. Die Lösung des Saccharids wurde mit essigsaurem Baryt vorsichtig ausgefällt und bei 80—90° abgedampft und ausgetrocknet.

	1.	2.	3	4.	5.
Meletin	0,473	0,467	0,473	0,468	0,540
Saccharid	0,448	0,474	—	—	0,469
	0,921	0,941			1,009

Nimt man aus meinen Versuhen das Mittel mit Ausschluss der Zahlen, welche unter 0,40 und über 0,49 liegen, so erhält man für

Meletin aus 11 Versuchen die Zahl	0,475
Saccharid aus 8 „ „ „	0,459
	0.934

Zwenger und Dronke haben 39,24 bis 43,25 p.C. Meletin gefunden, die Menge des Saccharids ist von ihnen nicht bestimmt worden.

Es würde leicht sein, die Abweichungen der einzelnen Versuche unter einander mit dem Hinweis darauf zu erklären, dass ein Theil Meletin stets in die Lösung des Saccharids übergeht. Es folgt aber auch ein Theil Ulmin dem Meletin, wenn man, wie ich bei meinen Bestimmungen gethan, es mit Alkohol löst. Diese beiden entgegengesetzt wirkenden Fehlerquellen dürften aber sich nahezu kompensiren. Man könnte ferner denken, dass in den Fällen, wo auffallend mehr Meletin erhalten worden ist, die Spaltung nicht vollständig stattgefunden habe. Ich habe deshalb das Meletin vom Versuche 5, III., ohne es weiter zu reinigen, analysirt:

0,244 Asche unwägbar
0,533 Kohlensäure = 59,575 p.C. C.
0,0975 Wasser = 4,439 „ H.

Ein durch Bleiessig gereinigtes, ungewöhnlich schön krystallisirtes Meletin hat mir folgende Zahlen geliefert:

0,2285 Asche unwägbar.
0,4985 Kohlensäure = C 59,498 p.C.
0,0760 Wasser = H 3,701 p.C.

Der Wasserstoffüberschuss von 5. III. hat seinen Grund offenbar in dem schon aus dem braunen Ansehen des Präparates erkenntlichen Gehalt an Ulmin. Die Zersetzbarkeit des Meletins selbst durch Säuren reicht endlich ebenfalls nicht hin, um die grösseren Abweichungen zu erklären. Denn 0,899 Grm. trockenes Meletin lieferten 20 C.C. Wasser und 10 Tropfen Schwefelsäure, 12 Stunden lang erhitzt u. s. w., 0,885 bei gleicher Temperatur getrockneten Rückstand; der Verlust war also sehr unbedeutend.

Hiernach scheint es mir nicht wahrscheinlich, dass die Mehrausbeute an Meletin ihren Grund in einer unvollkommenen Spaltung oder einer theilweisen Zersetzung des Meletins habe. Ich bin vielmehr der Ansicht, das weder das Meletin noch ein Zucker im Melin vorgebildet existirt, so wenig als Kohlensäure und Alkohol im Zucker, aus dem sie sich bei der Gährung abscheiden, und dass deshalb bei

der Zersetzung des letzteren durch vielleicht rein zufällige Umstände bald etwas mehr, bald etwas weniger davon erzeugt werden kann.

Allerdings wird unter im Wesentlichen gleichen Umständen das gestörte Gleichgewicht zwischen den Molekülen der Verbindung in gleicher Weise sich wieder herzustellen suchen, und deshalb werden der Regel nach die Mengen der einzelnen Zersetzungsprodukte bei verschiedenen Versuchen nicht sehr bedeutend von einander abweichen, allein auch bedeutendere Abweichungen wird man nicht eher als in der innern Constitution der Substanz begründet ansehen können, als bis ihr Auftreten als constant für eine solche erwiesen ist.

Liefert nun aber das Melin durchschnittlich 47,5 p.C. Meletin und dieses 59,627 p.C. Kohlenstoff, so repräsentiren Erstere 28,322 dieses Elementes, welche bei der Spaltung aus dem Melin austreten. Setzt man diese Kohlenstoffmenge gleich 20 Atomen, so sind die 50,041 p.C. Kohlenstoff des Melins = 36 Atomen und danach ergeben sich folgende Formeln:

für Melin	$C_{36}H_{24}O_{24}$
„ Meletin	$C_{20}H_7O_9$
„ das Saccharid	$C_{16}H_{17}O_{15}$

Die hier angenommenen Formeln empfehlen sich durch ihre Einfachheit und stehen im Einklang mit den analytischen Bestimmungen, man wird sie also wohl so lange annehmen können, bis weitere Untersuchungen die Nothwendigkeit complicirterer Formeln ergeben.

In Procenten ausgedrückt würde das Saccharid genannte Producte enthalten müssen:

$$C_{41,2}H_{7,3}O_{51,5}$$

und der Wasserstoff verhält sich zum Sauerstoff wie 1:7. Die Analysen, welche ich mit demselben angestellt habe, zeigen ein solches Verhältniss, und zwar die im vorigen Jahre von mir bekannt gemachten drei 1:6,7, 1:7,1 und 1:7,2. Die eine Analyse hatte sogar nahe die obigen Zahlen ergeben, nämlich:

Kohlenstoff	42,9
Wasserstoff	7,0
Sauerstoff	50,1

Die neuerdings wieder angestellten Analysen zeige etwas Aehnliches.

1) 0,263 (nach Abzug der 6,2 p.C. betragenden Asch
Kohlensäure 0,398. Wasser 0,172.

2) 0,1645.
Kohlensäure 0,258. Wasser 0,114.

3) 0,144.
Kohlensäure 0,221. Wasser 0,103.

4) 0,222.
Kohlensäure 0,377. Wasser 0,142.

5) 0,2925. Asche 0,002.
Kohlensäure 0,4605. Wasser 0,1825.

	1.	2.	3	4.	5.*)
C	41,27	42,77	41,85	46,31	43,23
H	7,26	7,70	7,94	7,10	6,93
O	51,47	49,53	50,21	46,58	49,84
H:O =	1:7,08	1:6,43	1:6,32	1:6,52	1:7,19

Die Abweichungen erklären sich theils durch d Schwierigkeit der Austrocknung, theils durch die Veränd lichkeit der Substanz schon bei 100° C. Im Wasser u Alkohol war das von mir dargestellte Produkt nicht me vollständig löslich, es blieb ein brauner ulminartiger Rüc stand. Ich habe gefunden, dass beim Sättigen der Schw felsäure mit kohlensaurem Bleioxyd sowohl als mit kohl saurem Baryt etwas von den Basen in Lösung überg was durch Kohlensäure nicht ausgefällt werden kon Das Spaltungsprodukt ist demnach ein Gemenge von me reren Stoffen, worunter einer den Charakter einer Sä besitzt. Dass darunter ein den Kohlenhydraten gleich z sammengesetzter Körper, von zuerst süssem, hintenna bitterem Geschmack sich befindet, davon habe ich bei m nen neuesten Versuchen mich überzeugt, indem ich d Schwefelsäure durch essigsauren Baryt entfernte und d alkoholische Lösung der getrockneten Masse in verschi denen Portionen durch Aether fällte.

*) Diese Probe war nach Auflösung zweier Portionen durch Aeth wovon die mittlere Portion 42,185 C., 6,419 H und 51,396 O. enthie also ein Kohlenhydrat war, durch Verdampfen der ätherischen Mutte lauge erhalten und bei 80—90° getrocknet worden.

Man könnte Zweifel gegen die Beweiskraft der ange-
rten Analysen erheben, indem man auf die Veränderlich-
it der Substanz hinweist. Diesem gegenüber muss aber
merkt werden, dass die Zusammensetzung des zweiten
eiles der Spaltungsproducte im Allgemeinen schon durch
Analysen des Melins und Meletins festgestellt ist, welche
ht mehr zweifelhaft erscheinen. Die angeführten Analy-
n haben also im vorliegenden Falle nur den Werth eines
weismittels zweiter Ordnung. Dessen ungeachtet konnte
ihre Anführung nicht für überflüssig halten, weil sie
en Wasserstoffüberschuss geliefert haben, die Substanz
chte im Vacuum oder bei Zutritt der Luft aus der Lö-
g abgeschieden worden sein.

Zum Schlusse gestatte ich mir einer Beobachtung Er-
hnung zu thun, welche mir von einem Freunde, Herrn
mpsky in Prag, den ich auf die Beziehungen der gel-
n und grünen Farben aufmerksam gemacht hatte, mit-
heilt wurde. Herr Tempsky besitzt nämlich ein Her-
rium, in welchem 70 Jahre alte Pflanzen sich befinden,
d es zeigen sich daran die Blüthen der Primulaceen blau
d blaugrün geworden, während die der Ranunculaceen
r abgeblasst sind. Auch auf das Blauwerden der Mer-
ialis in den Herbarien machte mich derselbe aufmerksam
l offenbar sind diese Erscheinungen wohl geeignet zum
gangspunkte für weitere Forschungen zu dienen.

Ich habe mich im Vorstehenden auf die Besprechung
Melins beschränkt und behalte mir vor, in einer späte-
Abhandlung auf das Quercimelin zurückzukommen.

Nachtrag.

Notiz über das natürliche Vorkommen des Paracarthamins.

Der Stoff, den ich in meiner letzten Arbeit als Para-
rthamin bezeichnete, ist vorzugsweise durch sein Verhal-
n gegen Säuren und Alkalien *characterisirt.* Während er

nämlich im neutralen Zustande grüngelb oder bräunlich gefärbt erscheint, nimmt er durch Säuren eine rothe und durch Aetzkali (auch Bleiessig) eine grüne Farbe an.

Zieht man mit Alkohol, der mit salzsaurem Gase gesättigt ist, gewöhnlichen Kork aus, so erhält man eine schön rothe Lösung. welche sich ebenso verhält, wie die Lösung von Paracarthamin. Auch die rothe Rinde von *Cornus sanguinea* wird mit alkoholischer Kalilösung bisweilen über und über, bisweilen nur an einzelnen Stellen grün und dass das beschriebene Verfahren mit dem des Dahlienfarbstoffs übereinstimmt, fällt sofort in die Augen.

Das aus dem Pflanzengelb künstlich herstellbare Roth scheint demnach mehrfach in dem Pflanzenreiche fertig gebildet vorhanden zu sein.

XLVI.

Ueber die Constitution des Melampyrins.

Von

E. Erlenmeyer und **J. A. Wanklyn.**

Gilmer hat gefunden, dass der von Laurent aus einer von Madagascar eingeführten Zuckerart dargestellte *Dulcit* identisch ist mit dem von Hünefeld in *Melampyrum nemorosum* aufgefundenen und in noch verschiedenen anderen *Scrophularineen* enthaltenen *Melampyrin*.

Die Zusammensetzung des Dulcits wurde bisher schon durch die Formel $C_6H_{14}O_6$ ausgedrückt, die Elementaranalysen, welche Gilmer von dem Melampyrin gemacht hat, lieferten Resultate, welche ebenfalls mit dieser Formel stimmen. Gilmer macht aber darauf aufmerksam, dass dieselben auch mit zwei anderen Formeln, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in Uebereinstimmung gebracht werden könnten.

	$C_5H_{12}O_5$	$C_6H_{14}O_6$	$C_7H_{16}O_7$
C	39,47	39,56	39,62
H	7,90	7,70	7,55
O	52,63	52,74	52,83
	100,00	100,00	100,00

Um für die eine oder andere zu entscheiden, hat er eine Barytverbindung dargestellt, deren Analyse zu der Formel $C_6H_{12}Ba_2O_6$ führte. Die Molekulargrösse der beiden identischen Substanzen kann somit durch die Formel $C_6H_{14}O_6$ ausgedrückt werden.

Da dem Mannit die gleiche Molekularformel zukommt, die Eigenschaften desselben aber von denen des Melampyrins sehr verschieden sind, so ist man wohl berechtigt die beiden Substanzen für Metamere zu halten.

Da die Ursache wahrer Metamerie nur auf eine ganz bestimmte Verschiedenheit in der atomistischen Constitution der betreffenden Substanzen zurückgeführt werden kann, so ist es jedenfalls von hohem wissenschaftlichen Interesse, diese Verschiedenheit nach Grad und Richtung so genau als möglich festzustellen.

Wenn wir die empirische Molekularformel des Mannits und des Melampyrins ins Auge fassen, so lässt sich auf Grund des Affinitätsgesetzes für Kohlenstoff und Sauerstoff eine ganze Reihe von Formeln aufstellen, durch welche bestimmte Verschiedenheiten in der atomistischen Constitution ausgedrückt werden. Wir wollen nicht alle hier denkbaren Verschiedenheiten aufzählen, weil uns doch für jetzt bezüglich der grössten Mehrzahl derselben die Mittel nicht zu Gebote stehen, für die eine oder andere mit Bestimmtheit zu entscheiden.

Das eine, das zu entscheiden wir für möglich halten, ist die Frage, ob die 6 Atome Kohlenstoff in dem Melampyrin als ein nur durch Kohlenstoffaffinitäten verbundenes Ganze wirken, wie wir dies für den Kohlenstoff in dem Mannit nachgewiesen haben, oder ob mehrere Kohlenstoffgruppen von geringerer Anzahl von Atomen durch Sauerstoffaffinitäten zu einer Gruppe, zu einem Kohlenstoffsauerstoffkern verbunden sind.

Es liesse sich z. B. denken, dass das Melampyrin nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt wäre:

1) $\begin{matrix} C_3H_4(OH)_3 \\ O \\ C_3H_5(OH)_2 \end{matrix} = C_6H_{14}O_6$

2) $\begin{matrix} C_4H_6(OH)_3 \\ O \\ C_2H_3(OH)_2 \end{matrix} = C_6H_{14}O_6$

3) $\begin{matrix} C_5H_8(OH)_3 \\ O \\ CH(OH)_2 \end{matrix} = C_6H_{14}O_6$

Würde man eine solche Substanz mit Jodwasserst behandeln, so könnten sich, vorausgesetzt, dass kein Sau stoff mehr darin zurückbleibt, nur Derivate mit wenig als 6 Atomen Kohlenstoff bilden. Wir bekamen aus M lampyrin bei der Destillation mit Jodwasserstoff dasse Produkt, wie aus dem Mannit (s. d. J. LXXXVII, p. 1! Dadurch ist wohl sicher gestellt, dass das Melampyrin rade so wie Mannit die Gruppe C_6 als Verbindungsk enthält und es ist zugleich damit noch eine weitere Stü für die Richtigkeit der von Gilmer gegebenen Molekul formel gewonnen.

Wir experimentirten in der folgenden Weise mit ein Melampyrin, das wir von E. Merck in Darmstadt bezog hatten und über dessen Geschichte Herr Dr. G. Merck freundlich war, uns Nachstehendes mitzutheilen: Das M lampyrin wurde aus dem Safte von *Melampyrum vulga* und *nemorosum* durch Fällen mit Bleizucker, Behandeln Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lauge zur Kryst sation und Reinigung durch öfteres Umkrystallisiren d gestellt.

Vor Allem schien es uns von Wichtigkeit zu prü ob das Präparat keinen Mannit enthielt. Wir benutz hierzu die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit bei Körper in kaltem Wasser.

100 Theile Wasser lösen bei 16⁰

von Mannit	von Melampyrin
16 Theile	3,4 Theile*).

*) In der Originalabhandlung von Gilmer (Ann. Chem. Ph CXXIII, 337) befindet sich ein Druckfehler, indem die Löslich des Dulcits in 100 Th. Wasser zu 32 statt zu 3,2 Th. und die *Melampyrins* zu 34 statt zu 3,4 Th. angegeben ist.

Wir machten unter ganz gleichen Umständen eine Lös-ichkeitsbestimmung des Mannits und des Melampyrins, in-lem wir beide Körper in fein gepulvertem Zustande bei einer Temperatur von 16,5° unter häufigem Schütteln mit einer zur Lösung der ganzen Portion unzureichenden Quan-ität Wasser mehrere Stunden in Berührung liessen, dann ine gewogene Menge der Lösung in einem Platintiegel im Wasserbade eindampften und trockneten. Wir erhielten olgende Resultate:

I. In 100 Theilen Wasser von 16,5° waren 2,94 Theile Melampyrin gelöst.

II. In 100 Theilen Wasser von 16,5° waren 16,07 Theile Mannit gelöst.

Hieraus ergiebt sich, dass unser Melampyrin von Mannit rei war. Um auch vollständig sicher zu sein, dass nicht rgend eine andere Substanz zugegen war, wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

0,3353 grm. Substanz wurden mit chromsaurem Blei unter Zusatz von saurem chromsauren Kali verbrannt:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
gefunden	39,83	7,90
berechnet	39,56	7,70

für die Formel $C_6H_{14}O_6$.

Einwirkung von Jodwasserstoff. Bei einem Versuche er-itzten wir 4 Grm. Melampyrin mit 60 C.C. Jodwasserstoff on 126° Siedetemperatur in einer Retorte im Kohlensäure-trom. Es wurde Jod in Freiheit gesetzt und es destillirte in Oel über, schwerer als Wasser und vom Geruch des Hexyljodürs. Dieses wurde mit saurem schwefligsauren Natron von Jod befreit und gewaschen. So gereinigt zeigte s eine dunkelolivengrüne Farbe. Mit Wasser überdestillirt wurde ein nicht ganz farbloses, sondern schwach gelblich gefärbtes Destillat erhalten, das mit Chlorcalcium getrocknet ; Grm. wog.

Bei einem anderen Versuche wurden 20 Grm. Melam-pyrin mit 230 C.C. Jodwasserstoff in der eben erwähnten Weise behandelt. Wir erhielten nur 5,5 C.C. rohes Destil-at und nebenbei sehr viel verkohlte Substanz, die durch Einwirkung von Jod auf *noch ungelöstes* Melampyrin ent-

standen zu sein scheint. Das Oel wurde wie früher gerei nigt und im Kohlensäurestrom mit Wasser destillirt. Auc diesmal zeigte sich das Destillat etwas gefärbt. Mit Chlor calcium getrocknet wurde das Product für sich destillir Es fing bei 165° an zu sieden und das Gefäss war be 175° trocken.

Analyse.	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
Angewandte Substanz	0,2317	0,2338	0,5790	
Kohlenstoff	34,56	34,78		33,96
Wasserstoff	6,33	6,46		6,13
Jod*)			58,66	59,91

Zur weiteren Controle suchten wir aus dem erhaltene Jodür Hexylen darzustellen. Zu dem Ende haben wir e mit weingeistigem Kali in einem zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt und bei der Destillation eine in Wass unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit erhalte die den Geruch des Hexylens zeigte. Sie wurde gewasche mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Bei weitem d grösste Theil ging zwischen 68°—70° über; unter 90° w das Gefäss trocken. Das Destillat unter Abkühlung m Brom zusammengebracht zischte heftig, gab gegen End eine Spur Bromwasserstoff aus und lieferte ein Produ schwerer als Wasser. Der geringe Ueberschuss von Bro wurde mit Natronlauge weggenommen, die Flüssigkeit g waschen, getrocknet und analysirt.

0,2803 Substanz mit chromsaurem Blei und saure chromsauren Kali verbrannt, gab 28,78 p.C. Kohlenstoff, d Formel $\text{€}_6H_{12}Br_2$ verlangt 29,51 p.C. (Die Wasserstoffb stimmung ging verloren.) Die Kohlenstoffbestimmung fi etwas zu niedrig aus, weil sich beim Verbinden des Hexy lens mit dem Brom eine geringe Menge eines Substitution produkts gebildet hatte. Sie lässt aber, abgesehen davo dass das Olefin selbst den Siedepunkt des Hexylens hatt keinen Zweifel darüber, dass das Bromür wirklich Hexyle

*) Die Jodbestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: d Jodür wurde mit Natriumalkoholat mehrere Stunden in zugeschm zenem Rohr auf dem Wasserbad erhitzt und das Jod als Jodsilb abgeschieden.

romür war; denn das Bromür $C_5H_{10}Br_2$ verlangt 26,09 und e Verbindung $C_7H_{14}Br_2$ erfordert 32,56 p.C. Kohlenstoff.

Aus dem Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass s Melampyrin denselben Kohlenstoffkern enthält, wie der annit. Wenn man bedenkt, dass beide Körper unter dem nfluss *eines* Reagens — der Jodwasserstoffsäure — einerlei erivate liefern, so könnte man fast veranlasst werden, eine lotropie oder vielleicht Dimorphie (also nur eine Verschieenheit in der Anordnung der chemischen *Moleküle*, die in iden Fällen die gleichen sein müssten), zwischen Mannit d Melampyrin anzunehmen.

Doch lässt sich andererseits verstehen, wie trotz der bereinstimmung in dieser Reaction eine Metamerie mögh ist. Man braucht sich nur zu denken, dass in dem en Körper mit einer bestimmten Kohlenstoffaffinität Wasstoff verbunden ist, während in dem andern Körper mit selben Kohlenstoffaffinität 1 Sauerstoffaffinität vereinigt . Wenn man annehmen will, dass der Mannit der Formel $H_8(OH)_5OH$ entsprechend zusammengesetzt ist, so könnte an das Melampyrin durch die Formel $C_6H_7(OH)_5HOH$ sdrücken. In beiden Fällen würde die ans Ende gesetzte Hgruppe durch Jod ersetzt gedacht, während die anderen rch Wasserstoff substituirt und dadurch in beiden Fällen iche Producte gebildet werden müssten. Es ist leicht sehen, dass noch mehrere solche mit dem Mannit metare Substanzen existiren können, aber es ist auch nicht wahrscheinlich, dass noch andere Körper existiren, welche ils zwischen dem Mannit und dem Glycerin liegen und Kohlenstoffgruppe C_4 und C_5 enthalten, theils über den nnit hinausgehn und von C_7, C_8.... etc. abstammen. r haben deshalb die Absicht, alle bis jetzt bekannte ckerarten und zuckerähnliche Substanzen näher zu unterhen und vor Allem auf ihr Verhalten gegen Jodwasserff zu prüfen.

Zunächst werden wir Pinit, Quercit, Phycit und Eryomannit, Inosit und Phaseomannit, Sorbit, Glycogen und liche den eigentlichen Zuckern verwandte Substanzen nehmen und wir hoffen in nicht sehr langer Zeit ausrliche Mittheilungen darüber *machen zu können.*

Nachschrift.

In Bezug auf die Abhandlung von de Luynes, üb die Constitution des Erythrits (s. d. Journ. LXXXVIII, p. 25(bemerken die Verfasser:

De Luynes hat sein Jodür im rohen Zustande sam dem aufgelösten Jod mehrmals retificirt und doch ein b 120° sonstant siedendes Product erhalten. Uns ist es nic gelungen, das vom Jod gereinigte Hexyljodür für sich oh Zersetzung zu destilliren, es gelang uns nur ein reines Pr duct zu erhalten, wenn wir das rohe Jodür mit Wass dampf im Kohlensäurestrom destillirten. Bekanntlich h auch Buttlerow bei der Einwirkung von Jodphosphor a Mannit ein Product erhalten, das bei der Destillation Jodü lieferte, die aus Verbindungen verschiedener Alkoholradic unter C_6 zu bestehen schienen. Wenn das Jodür aus de Erythrit mit dem Jodür aus dem Mannit einige Analo hat, so ist es nicht begreiflich, wie Verf. sein Rohprodu mehrmals ohne Zersetzung rectificiren konnte. Nach Priv mittheilungen eines Chemikers, der ebenfalls Jodwassers auf Erythrit einwirken liess und kein constant siedend Jodür bei der Rectification erhielt, zu schliessen, zerse sich das rohe Jodür aus dem Erythrit ähnlich wie das a dem Mannit, wenn man es für sich destillirt.

Jedenfalls hätte Verf. wohl daran gethan, noch irge ein Derivat seines Butyljodürs darzustellen und zu unt suchen. Sein Material musste wohl dazu ausreichen, we es möglich war, damit den Siedepunkt zu bestimmen.

Nach unseren schon im vorigen Herbste mitgetheilt Erfahrungen über das Hexyljodür ist es sehr wahrscheinli dass auch das Jodür aus dem Erythromannit mit weing stigem Kali behandelt, ein Olefin liefert. Nach unsern kü lich angestellten Versuchen, über welche wir demnäc ausführlicher berichten werden, erhält man aus dem Hex jodür einen Alkohol, der sich von dem von Faget a gefundenen unterscheidet. Sein Siedepunkt liegt bei ung fähr 136°, nicht bei 151°. Mit Schwefelsäure liefert er kei Hexylschwefelsäure, sondern eine Verbindung C_nH_{2n}, welc *nicht* Hexylen, sondern wahrscheinlich Dihexylen ist. Ve

rde ohne **Zweifel** ähnliche Erfahrungen gemacht und t einen **Alkohol** erhalten haben, wie der von Würtz rohem **Fuselöl** dargestellte Butylalkohol, sondern ein liesem **isomeres** Product.

XLVII.

?r die chemische Zusammensetzung des Wachses von *Myrica cerifera.*

Die Gelegenheit, welche sich G. E. Moore darbot, s Wachs in völlig unverfälschtem Zustande untersuchen :önnen, ist Veranlassung gewesen, dasselbe nach der hode der fractionirten Fällung zu analysiren. (Sillim. . Journ. (2) XXXIII, No. 99, p. 313.)

Das Wachs aus der Frucht von *Myrica cerif.* macht in a Vereinigten Staaten Nordamerika's schon seit langen ... einen beschränkten Handelsartikel aus, der unter n Namen Myrthenwachs (*myrthewax*) Kerzenbeerenwachs ...-*berry-wax*) und Lorbeerentalg (*bay-berry tallow*) be- nnt ist. Es findet sich reichlich als weisser Ueberzug f den kleinen kugelrunden Nüssen der Pflanze. Man ge- nnt es, indem man die in grobe Säcke gefüllten Beeren kochendes Wasser taucht, das dabei an der Oberfläche ch sammelnde Wachs abschöpft und in Formen giesst.) kommt es in den Handel und findet theils als Schmier- ittel an Maschinen, theils als Zusatz bei Kerzenfabrika- n, theils als volksthümliches Heilmittel Anwendung.

In Bezug auf die Literatur führt der Verf. an, dass sich it der Untersuchung dieses Wachses beschäftigt haben lexandre (*histoire de l'Acad.* 1722 u. 1725, p. 11, 39.), Toscan (Nichols. Journ. IV, 189), John (chem. Unters. II, 38), C. L. Cadet (*Ann. de Chim.* 1802. *XLIV*, 140), Lewy Handwörterbuch d. Chem. V, 413), Bostock (Nichols. Journ. IV, 180), Chevreul in seinem bekannten Werke *sur les corps gras.*

Das Material, welches der Verf. in Untersuchung n
bestand theils in der käuflichen Waare, theils in einer
E. W. Blake selbst aus der Frucht dargestellten P
Beide stimmten in ihren Eigenschaften völlig überein.
Handelswaare ist graugelb bis dunkelgrün, riecht balsar
gewürzhaft und zwar mehr in den dunkel als in den
gefärbten Varietäten, hat aber, abgerechnet diese Ungl
heiten, in den wesentlichen Eigenschaften nichts Abwei
des. Specif. Gew. = 1,004—1,006. Schmelzpunkt 47
49° C. Es ist härter und brüchiger als Bienenwachs,
sich (nach Bostock) in 20 Theilen siedenden Alkohols,
Wachs gehen jedoch nur $\frac{1}{8}$ in die Lösung. Siedender A
löst mehr als $\frac{1}{4}$ seines Gewichts vom Wachse und Te
thinöl etwa 6 p.C.

Mit Kalilauge liefert das Wachs leicht eine duftig
chende Seife, leicht in Wasser löslich, deren fette Sä
bei 61° C. schmelzen, sich leicht in Alkohol lösen und
dieser Lösung durch Bleizucker völlig niedergeschl
werden. Aether zieht aus der Bleiseife kein Bleisalz
sondern nur unverseiftes Wachs. Es enthält also l
Oleinsäure (Chevreul muss demnach mit verfäls
Waare gearbeitet haben.) Der wässrige Auszug von
mit Bleiglätte verseiften Wachs enthält Glycerin, aber v
im Verhältniss zum Wachs.

Zwei Pfund Wachs wurden mit Kalilauge verseift
Seife mit Schwefelsäure zerlegt, die fetten Säuren gel
gewaschen und mit viel Wasser der Destillation unterw
Der Schmelzpunkt der Säuren war 60° C. und die wei
Tröpfchen, die mit Wasser übergingen, schmolzen eben
bei 60° C.

100 Grm. der Säuren in Alkohol bis nahe zur Sätti
bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, wurden in folge
Weise der fractionirten Fällung unterworfen. $\frac{1}{10}$ der Lö
wurde so genau als möglich mit gesättigter alkoholis
Lösung von essigsaurem Blei ausgefällt und das Ge
Niederschlag sammt Flüssigkeit, zurück in die restire
$\frac{9}{10}$ gegossen, im Kochen erhalten, bis der Niederschlag
der gelösst war und nun wieder auf das ursprüngliche
Volumen gebracht. Der beim Erkalten sich absonde

Niederschlag war die erste Fraction. Auf analoge Weise wurden aus dem Filtrat noch weitere 8 Fractionen dargestellt. im Ganzen also 9. Der letzte Antheil, der durch essigsaures Blei nicht mehr fiel, enthielt die Aethyläther der fetten Säuren neben wenig freien.

Die Fractionen 1, 2, 3, 7 und 9 wurden mit kochender verdünnter Salzsäure zersetzt und die gewaschenen Fettsäuren hatten folgende Schmelzpunkte: aus 1 = 60,5° C., aus 2 = 61°. aus 3 = 61°, aus 7 = 55°, aus 9 = 50°. Jede der fetten Säuren-Fraction wurde aus Alkohol krystallisirt bis zu constantem Schmelzpunkt. Dieser betrug 62° C. war also der der *Palmitinsäure*.

Die alkoholischen Mutterlaugen, aus denen sich keine Palmitinsäure mehr ausschied, wurden zur Zerstörung der Aetherarten mit Kalilauge verseift, die Säuren wieder abgeschieden, in Alkohol gelöst und wie vorher krystallisirt. Die Krystalle hatten den Schmelzpunkt 43° C., bestanden also anscheinend aus *Laurinsäure*. Die 10. Fraction bestand fast nur aus Laurinäther.

Ein Pfund der rohen fetten Säuren mit wenig kochendem Alkohol wiederholt behandelt, hinterliess einen bei 62° C. schmelzenden Antheil und die vereinten weingeistigen Auszüge gaben, zur Krystallhaut verdampft und von der angeschossenen Palmitinsäure abgegossen, schliesslich nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation eine Lösung, die verseift eine Fettsäure von 43° C. Schmelzpunkt lieferte.

Beide Säuren wurden jedoch für sich fernerhin durch Lösen in Weingeist, Filtriren durch Thierkohle, Verseifung Abgiesung u. s. w. gereinigt und so fast vollkommen rein erhalten.

Mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gaben sie folgende procentige Zusammensetzung:

	Palmitins.	Berechnet		Laurins.	Berechnet.
C_{32}	74,96	75,00	C_{24}	72,21	72,00
H_{32}	12,87	12,50	H_{24}	12,06	12,00
O_4		12,50	O_4		16,00

Die Laurinsäure ätherificirt sich bei gewöhnlicher Tem-

peratur viel leichter als die Palmitinsäure und der Laurin-
äther ist nur durch sehr concentrirte Kalilauge zersetzbar
Das reine palmitinsaure Silberoxyd wird durch Reiben
so gewaltig elektrisch, dass es aus dem Achatmörser her
ausfliegt und am Pistill hängen bleibt.

Das mit siedendem Alkohol wiederholt behandelte
Wachs hinterliess einen Rückstand, der mehrmals aus heissem
Aether unkrystallisirt die Eigenschaften des reinen Palmi
mitins besass.

Darnach besteht das Wachs von *Myrica cerif.* aus $\frac{1}{5}$ Pal
mitin und $\frac{4}{5}$ freier Palmitinsäure, gemischt mit ein wenig
Laurinsäure oder Laurin. [Der Verf. hat aber das in Alko
hol Gelöste nicht auf Anwesenheit von Glycerin untersucht
Auch ist Palmitin nicht ganz unlöslich in heissem Alkohol
D. Redact.]

Die empfehlenswerthe Anwendbarkeit des Myrica-Wach
ses als Leuchtmeterial und sein viel geringerer Preis als der
des Bienenwachses, verdient mehr Aufmerksamkeit auf den
Anbau der Pflanze zu ziehen. Dieselbe kommt auf den
armseligsten Boden in der Nähe der See fort, wo nicht
Anderes mehr gedeiht und ist sehr hartlebig.

XLVIII.

Umwandlung der sogenannten Nitrile.

Während es schon vor einiger Zeit gelungen war, von
den Cyanverbindungen der Alkoholradicale (den sogen. Ni
trilen) aus, zu der Säure des nächst höheren Gliedes einer
homologen Reihe zu gelangen, also Kohlenstoff zu einer che
mischen Verbindung zu addiren, fehlte bis jetzt noch eine
Methode, um gleichzeitig Wasserstoff in eine derartige Ver
bindung einzuverleiben und so irgend eine Verbindung des
in der homologen Reihe nächsthöheren Alkoholradicals zu
erzeugen. Eine solche Methode ist von O. **Mendius** (Ann.
d. Chem. u. Pharm. CXXI, 129) aufgefunden in der Behand
lung der Nitrile mit Wasserstoff in *statu nascendi.*

Behandelt man ein Nitril in saurer Lösung mit Zink, nimmt es so viel Wasserstoff auf, dass es in die Amin- übergeht, welche dem Alkoholradical des im Nitril andenen Kohlenstoffgehalts zugehört, nach dem allgeen Schema:

$$C_{2n}H_{2n-1}N + 4H = (C_{2n}H_{2n+1})H_2N.$$

Die Ausführung dieser Umwandlung geschieht durch ndlung einer wässrigen Lösung des Nitrils mit Schweure und Zink oder einer weingeistigen mit Salzsäure Zink, derartig, dass der sich entwickelnde Wasserstoff ondensationsgefässen das etwa mitgerissene Nitril abn musste, und die vom Zink abgezogene Lösung ebendurch vorgängige Destillation von dem noch nicht wandelten Nitril befreit wurde, ehe man aus ihr die ebildete Base abschied. Das Letztere ist sehr umständwenn man Salzsäure angewendet hat, und auch nicht sehr einfach, wenn Schwefelsäure gedient hat, weil in gefässen, die zur Entfernung der Base durch Kalk oder nöthige Hitze nur schwer gegeben werden kann. krystallisirt desshalb zuerst die Hauptmasse des Zinkols aus, wäscht die Krystalle mit Alkohol und fügt es Waschmittel zu der Mutterlauge, wodurch ein wei- Antheil Zinkvitriol fällt, entfernt den Weingeist durch illation und fällt aus der Flüssigkeit nach Zusatz von saurem Natron den Rest Zink mittelst Schwefelwasser-. Schliesslich wird die Base durch Kalk oder Natron gemacht, abdestillirt, in Salzsäure aufgefangen und bekannten Methoden von einer kleinen Menge Sal- durch Alkohol getrennt.

Die auf solche Art dargestellten Basen sind folgende:

1) *Propylamin.* Das dazu erforderliche Cyanäthyl war ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium destillirt, Salpetersäure geschüttelt und rectificirt. Es hatte cont 96° Siedepunkt und wurde mit dem 36fachen Gewicht ser und dem 4fachen Gewicht Schwefelsäure oder mit 14fachen Gewicht Alkohol, dem 5,5 Gewicht Wasser l dem 14fachen Salzsäure von 1,1 spec. Gew. der Einkung des Zinks *unterworfen. In Folge der* Flüchtigkeit

des Cyanäthyls lieferte diess nur ¼ seines Gewichts Ausbeu
an Propylamin.

Das *salzsaure Propylamin* ist gelblich, blättrig krystal
nisch, sehr zerfliesslich, leicht in Alkohol, kaum in Aeth
löslich, schmilzt wenig über 100° und sublimirt bei vorsi
tigem Erhitzen unzersetzt. Es kann gut krystallisirt
halten werden aus einer heissen concentrirten Lösung
starkem Alkohol.

Das Doppelsalz mit Platinchlorid, C_6H_9NHCl, PtC
scheidet sich als goldglänzende Blättchen aus, wenn mäs
concentrirte Lösungen des vorigen Salzes mit Platinchlo
vermischt werden. Die Krystalle lösen sich in heiss
Wasser und Alkohol ziemlich leicht, und scheiden sich a
langsam erkaltender gesättigter Lösung in grossen sch
rhombischen Tafeln aus, die in Aether völlig unlöslich si

Das *Propylamin* destillirt man aus der concentrir
Lösung der salzsauren Verbindung mittelst Kalihydrats
Stücken ab. Ueber Kalihydrat entwässert ist das Destil
wasserhell, stark lichtbrechend, von stark ammoniakalisch
eigenthümlichen Geruch, verschieden von dem des T
methylamins. Siedepunkt 49,7° (corrigirt). Die Base bre
mit leuchtender Flamme und löst sich reichlich in Was
unter Wärmeentwickelung. Die Lösung fällt die Salze d
Eisenoxyds, Kupferoxyds, Bleioxyds, Nickel-, Kobalt- u
Quecksilberoxyds, ohne eines dieser Oxyde zu lösen, d
gegen wird der in Silbersalzen entstandene Niederschl
im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst.

Schwefelsaures Propylamin ist ein krystallinisches se
zerfliessliches Salz.

Die Entscheidung über den Zweifel, ob das Propylam
wirklich eine Aminbase, $(C_6H_7)H_2N$, sei, und nicht et
eine Imidbase, $(C_2H_3)(C_4H_5)HN$, fand der Verf. in der B
handlung der Base mit Jodäthyl.

Propyltriäthylammoniumjodür. Wird das Propylamin w
derholt mit Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre bei 10
behandelt, so erhält man als Endproduct eine krystal
nische, aus Alkohol in fettglänzenden Blättern oder lang
Nadeln sich abscheidende Verbindung $C_6H_7(C_4H_5)_3NJ$, d
sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aeth

ist, nicht zerfliesst und nicht durch Kalilauge zersetzt wird. — Durch Silberoxyd lässt sich eine stark ätzende Lösung der Base frei machen, aber nicht in fester Gestalt die Base erhalten.

Das *Platindoppelsalz*, $C_6H_7(C_4H_5)_2NCl + PtCl_2$, krystallisirt aus wässriger Lösung in schönen orangerothen harten Octaëdern, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich gut, in Aether nicht lösen.

2) *Methylamin* aus Blausäure darzustellen, gelingt nicht so leicht, als der früher beschriebene Process, und die Ausbeute beträgt nicht mehr als 10 p.C. Der Grund davon liegt wohl in der grossen Flüchtigkeit des Cyanwasserstoffs in dem Wasserstoffstrom. Der abdestillirten Base ist Ammoniak beigemischt, und die Scheidung der salzsauren Verbindungen durch Alkohol ergab ungefähr $\frac{1}{5}$ Salmiak. Das salzsaure Methylamin war blättrig, sehr zerfliesslich, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich, und wurde durch langsames Verdunsten über Schwefelsäure in grossen quadratischen Tafeln gewonen. — Das *Platindoppelsalz* bildete dunkelgoldgelbe sechsseitige Tafeln $(C_2H_3)H_2NCl + PtCl_2$, löslich in Alkohol, nicht in Aether.

3) *Aethylamin* wurde aus Cyanmethyl gewonnen, welches durch Destillation des Acetamids mit wasserfreier Phosphorsäure bereitet war. Das salzsaure Salz war blättrig, stark hygroskopisch, unter 100° schmelzbar, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich.

Die durch Kali daraus abgeschiedene Base verdichtete sich bei + 6° zu einer Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch mit allen Eigenschaften des Aethylamins, dessen Identität durch Analyse des Platindoppelsalzes $N(C_4H_5)H_2Cl + PtCl_2$, seine Bestätigung fand.

4) *Amylamin*, aus dem durch Destillation des Valeramids mit wasserfreier Phosphorsäure bereiteten Butylcyanür dargestellt, gab eine salzsaure Verbindung in weissen luftbeständigen Blättchen, leicht in Wasser und Alkohol löslich und mit Platinchlorid ein Doppelsalz in goldgelben Blättchen, $N(C_{10}H_{11})H_2Cl + PtCl_2$, liefernd.

Die Base ist ein dünnflüssiges Liquidum.

5) Aus *Benzonitryl* (Cyanphenyl) entsteht eine Base
der Zusammensetzung $C_{14}H_9N$, welche mit Salzsäure ei
Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht lösliches
liefert. Dieses krystallisirt aus Wasser in grossen qua
tischen Tafeln, die leicht schmelzen und sublimiren.
Lösung reagirt sauer und nicht auf Fichtenholz. Zu
mensetzung: $C_{14}H_{10}NCl$. Das Goldchloriddoppelsalz b
lange goldgelbe Nadeln, das Platindoppelsalz hellg
dünne Tafeln, $C_{14}H_{10}NCl + PtCl_2$, die schwer in Alk
löslich sind. Das aus Weingeist anschiessende Quecksi
chloriddoppelsalz strahlig vereinte Nadeln.

Die aus der salzsauren Lösung durch Kali abges
dene Base sammelt sich als farbloses dünnes Oel auf
Oberfläche an, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen,
sich in kaltem Wasser leichter als in heissem und hält
unverändert beim Aufbewahren in geschlossenen Gefä
An der Luft zieht sie Kohlensäure an und wird zu
glänzenden Nadeln. Sie riecht aromatisch, bildet um
mit Salzsäure befeuchteten Stab Nebel, reagirt alka
und fällt die Salze des Eisenoxyds, Zinkoxyds und
Thonerde. Siedepunkt (corrigirt) zwischen 182,5 und 18
Mit Chlorkalklösung färbt sie sich nicht, mit Salpeters
erhitzt riecht sie nach Bittermandelöl.

Das zu der Dasstellung erforderliche Cyanphenyl w
aus Benzoësäure bereitet, die in Benzoëäther, dann
Ammoniak in Benzamid übergeführt und das Benz
mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt wurde.

Aus den Eigenschaften der Base $C_{14}H_9N$ ergiebt
dass dieselbe weder Toluidin noch Methylamin sein k
mit denen sie isomer ist. Es giebt aber auch noch
dritte Isomerie: das von Anderson beschriebene Lut
(s. dies. Journ. LIV, 41). Ob die neue Base mit die
identisch sei, ist fraglich, obgleich bedeutende Differe
im Siedepunkte obwalten.

Die dargelegten Resultate der Versuche des V
welche eine directe Addition von Wasserstoff zu den N
len nachweisen, sind überdiess auch in so fern beacht

werth, als sie den Weg gebahnt haben, auf dem man von einer Säure zu dem ihr zugehörigen Alkohol gelangen kann, da es durchschnittlich ohne Schwierigkeit gelingt, das der Säure entsprechende Nitril und daraus mittelst salpetriger Säure die salpetrigsaure Aetherart des Alkohols zu bereiten. Sie zeigen auch, wie man allmählich von einem niedrigeren Gliede in der Alkoholreihe vermittelst der Cyanverbindungen in die Base des um C_2 höher stehenden Gliedes der Reihe gelangen und so allmählich aufsteigen kann, so weit sich noch Cyanverbindungen irgend eines Alkohols darstellen lassen.

Das Verhalten der Nitrile gegen nascirenden Wasserstoff veranlasst den Verf. zu einer von der jüngsten Ansicht abweichenden über die rationelle Zusammensetzung der Nitrile. Er nimmt nicht, wie bisher üblich und unzweifelhaft nachweisbar ist, dieselben als Cyanüre organischer Radicale an, sondern stellt sie unter die Verbindungen des Ammoniaktypus als $N(C_{2n}H_{2n-1})$, worin der Kohlenwasserstoff als 3atomiges Radical fungirt. Dieses Radical wird durch Einverleibung von O_2 wieder einatomig (wie es der Uebergang eines Nitrils vermittelst Kalis in die Säure $C_{2n}H_{2n-1}O_2$ und Ammoniak lehrt) und durch Addition von H_4 geht es ebenfalls in ein einatomiges Radical $(C_{2n}H_{2n+1})$ von demselben Kohlenstoffgehalt über.

XLIX.
Bereitung des salpetersauren Holzäthers und der Methylbasen.

In derselben Weise wie er das Aethylamin u. s. w. darstellte, hat **Carey Lea** (Sill. Journ. XXXIII. No. 98. p. 227) auch die Methylbasen aus dem salpetersauren Methyloxyd gewonnen. Wenn Ammoniak und das Methylnitrat in zugeschmolzenen Röhren bis 80 oder 90° C. erhitzt werden, so ist die Zersetzung schon in wenigen Stun-

den beendet. Aber sie geht auch bei gewöhnlicher
peratur vor sich, nur in längerer Zeit (4—5 Tage).
Lösung enthält mehrere Methylbasen, deren Trennun
schwierig und vom Verf. noch nicht befriedigend
den ist.

Die Darstellung des salpetersauren Methyloxyd
Salpeter, Holzgeist und Schwefelsäure ist selbst in se
räumigen Flaschen durchaus nicht ausführbar. Die
tion endet stets, selbst ohne Anwendung von Wärm
heftiger Explosion. Dagegen gelingt sie leicht und g
los auf folgende Art: Man erhitzt in einer Literf
200 C.C. reinen Holzgeist mit 40 Grm. salpeters
Harnstoff, und wenn dieser gelöst ist, setzt man 15
reine Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. zu, destilli
auf ⅓ ab, fügt von Neuem 170 C.C. Holzgeist und 13
Salpetersäure hinzu, destillirt wieder so weit wie vor
und endet mit dem Zusatz von 150 C.C. Holzgeist, 11
Salpetersäure und 10 Grm. salpetersauren Harnstoff, wie
bis ⅓ destillirend. Dann hat man alles salpetersaure M
oxyd in der Vorlage.

Bei dieser Operation bildet sich keine Spur Blau
wie oft angegeben wird, wenigstens nicht bei Anwes
von Harnstoff.

Die Ausbeute von 420 Grm. Holzgeist, welch
einer Salzlösung geschüttelt wurde, waren 300 Grm.
Methylnitrat, welches man mit einer verdünnten L
eines kohlensauren Alkalis schüttelt.

Die *Abscheidung und Trennung des Methylamins im
Zustande* aus der obengenannten Flüssigkeit bewerkst
der Verf. auf folgende Art (Sill. Journ. (2.) XX
No. 99. p. 366). Die Lösung der verschiedenen
wurde mit Aetzkali oder Kalk destillirt, das in W
aufgefangene Product genau mit Oxalsäure neutralisir
zur Trockne verdampft. Die Oxalate kochte man mi
94 proc. Weingeist und filtrirte nach völliger Erkal
dabei blieb das oxalsaure Ammoniak auf dem Filter.
Filtrat sondert sich beim freiwilligen oder gelinden
dunsten in zwei Schichten, von denen die untere bald

inisch wird. Beim Verdampfen der Mutterlauge scheidet
ı noch mehr Salz aus.

Die perlglänzenden Krystallblätter werden durch Ko-
n mit Alkohol oder Aether-Alkohol gereinigt, indem
ı völlig erkalten lässt. Dabei scheidet sich reines oxal-
es Methylamin aus. Dieses wird durch Digestion mit
etersaurem Baryt in Nitrat verwandelt und letzteres mit
kali trocken destillirt.

Der Rückstand von den Oxalaten in Lösung giebt beim
lampfen noch Methylaminsalz und dann ein Gemenge,
hes nicht zu trennen war.

Zu den schon bekannten Reactionen des Methylamins
der Verf. noch folgende hinzu: es erzeugt einen weissen
Ueberschuss unlöslichen Niederschlag in Cerchlorür,
tersaurem Ceroxydul, schwefelsaurer Zirkonerde und
llerde, einen weissen im Ueberschuss löslichen in Alaun-
ıg, einen rothbraunen unlöslichen in Antimonchlorür,
n röthlichen im Molybdänchlorid, einen fleischfarbigen
Palladiumchlorür, einen braunen im Ruthensesquichlorür,
en im Molybdänchlorür und Platinchlorür.

Am bezeichnendsten ist das Verhalten gegen Molyb-
chlorür, welches weder vom Ammoniak, noch Aethyl-
n, noch Biäthylamin getheilt wird.

Der *fleischfarbige*, nadelförmige Niederschlag, welchen
rschüssige wässrige Methylaminlösung im Palladium-
rür erzeugt, ist eine Verbindung, welche erst nach
gen Augenblicken sich ausscheidet. Ueber Schwefel-
re getrocknet besteht sie aus $C_2H_5N, PdCl + \dot{H}$ mit
l5 p.C. Palladium (berechnet 41,38).

Wenn dagegen Methylamin nicht im Ueberschuss zu-
etzt wird, oder wenn die vorige Verbindung mit einem
berschuss saurer Palladiumchlorürlösung behandelt wird,
bildet sich eine tiefbraune Flüssigkeit, aus der sich bei
höriger Concentration braunrothe, leicht in Alkokol und
asser lösliche Blätter ausscheiden. Diese scheinen aus
m Doppelsalz $C_2H_6NCl + PdCl$ zu bestehen.

Pikrinsaures Methylamin krystallisirt in hellgelben büschel-
rmig vereinten *Blättern oder bernsteingelben* schiefen

Prismen und hexagonalen Platten. Erhitzt wird es dunl
schmilzt dann zu einer rothen Flüssigkeit und bre
weiterhin mit weisser Flamme ab, einen kohligen Rückst
hinterlassend. Es löst sich mässig in Wasser und Weing

L.

Zersetzung des Cyanallyls durch Kalihydrat.

In derselben Weise wie das Cyanäthylen in Berns
säure umgewandelt wurde (s. dies. Journ. LXXXVI,
hat M. Simpson auch die Zerlegung des Cyanallyls
genommen (*Proceed. of the Royal Soc. XII*, 236).

Es wurde 1 Aeq. Allyltribromür, $C_6H_5Br_3$, mit 3
Cyankalium in einer beträchtlichen Menge Weingeist
löst, der Wasserbadhitze in gut verschlossenem Ge
16 Stunden lang ausgesetzt. Nachdem fast alles Ka
salz in Bromid verwandelt war, wurde die alkoholische
gegossene Lösung in einem Kolben mit Kalistücken
Zeit lang gekocht, indem man den Alkohol wieder zu
fliessen liess. Als sich kein Ammoniak mehr entwicl
destillirte man den Weingeist ab und behandelte den R
stand vorsichtig mit überschüssiger Salpetersäure, w
eine schwarze Masse zerstört wurde. Aus dem bei ni
ger Temperatur zur Trockne gebrachten Rückstand
Alkohol eine organische Säure aus, welche mit Ammo
neutralisirt und mit Silbersalz gefällt wird. Schlies
zersetzte man das Silbersalz durch Schwefelwasserstoff
krystallisirte die Säure zwei Mal aus Wasser um.

Die farblosen Krystalle der Säure bestanden
$C_{12}H_8O_{12}$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	41,24	40,91
H	4,82	4,54

Sie lösten sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, hatten einen angenehm sauren Geschmack, schmolzen bei 185° C. und zersetzten sich in hoher Temperatur. Ihre Lösung fällt essigsaures Bleioxyd reichlich, der Niederschlag löst sich in starker Essigsäure. Ihre neutralen Salze fällen Eisenchlorid rothbraun, aber weder Chlorbaryum noch Chlorcalcium, wenn nicht Alkohol zugefügt wird. Sie gleicht also in so weit der Bernsteinsäure, unterscheidet sich aber durch das Verhalten gegen Wärme im freien Zustande.

Das Silbersalz bestand aus $C_{12}H_5Ag_3O_{12}$. Darnach erscheint die Säure dreibasig, doch will der Verf. noch weitere Belege dafür beibringen.

Dass die Salpetersäure im obigen Verfahren bei Gewinnung der Säure nicht irgend wie zur Entstehung derselben beigetragen, lehrten Versuche ihrer Abscheidung mittelst anderer Säuren.

Das Allyltricyanür, welches augenscheinlich zur Bildung der Säure als Ausgangspunkt gedient, konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Wenn die alkoholische Lösung, die es enthielt, verdampft wurde, hinterblieb eine schwarze theerartige Substanz, aus der Aether einen braunen in Wasser leicht löslichen Körper auszog. Dieser gab beim Erhitzen mit Natrium Cyannatrium, mit Kalihydrat Ammoniak und eine Säure, mit Salzsäure Salmiak und eine Säure — offenbar dieselbe wie oben.

Die Zersetzung des Cyanallys fand demnach so statt:

$$C_6H_5Cy_3 + 3.\dot{K}\dot{H} + 6\dot{H} = C_{12}H_5K_3O_{12} + 3.NH_3,$$

und die neue Säure hat nach dem Kohlensäuretypus die rationelle Formel:

$$\dot{H}_3.C_6H_5\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_3.$$

LI.
Ueber Caproylwasserstoff und dessen Abkömmlinge.

Bei der Untersuchung des amerikanischen Erdöls, wel ches jetzt in grossen Massen auf den Markt kommt, habe J. Pelouze und A. Cahours (*Compt. rend. t. LIV, p.* 1241 in reichlicher Menge einen Kohlenwasserstoff gefunde dessen Zusammensetzung und ganzes Verhalten das de *Caproylwasserstoffs*, $C_{12}H_{13}H$, ist.

Er ist der flüchtigste Antheil in jenem Gemenge vo Kohlenwasserstoffen und zugleich der überwiegende. E siedet bei 68° und geht als farblose klare Flüssigkeit vo ätherischem Geruch und 0,669 spec. Gew. bei +16° übe Seine Dampfdichte ist 3,05, entsprechend 4 Vol. von de Zusammensetzung $C_{12}H_{14}$. In Wasser unlöslich, löst er sic reichlich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzin und ve schiedenen zusammengesetzten Aetherarten. Seinerseits i er ein vortreffliches Lösungsmittel für Talg, Alkohol, Stea rin, Margarin, Paraffin, fette Oele und fette Säuren, Nitr benzid, Phenylalkohol, auch für Anilin in der Wärme. E fängt leicht Feuer und verbrennt mit heller Flamme.

Von stärkster Schwefelsäure, selbst rauchender, vo wasserfreier Phosphorsäure und rauchender Salpetersäur wird der Caproylwasserstoff nicht merklich angegriffen.

Mit Chlor liefert er, so weit bis jetzt erforscht, fün Verbindungen: $C_{12}H_{13}Cl$, $C_{12}H_{12}Cl_2$, $C_{12}H_{11}Cl_3$, $C_{12}H_{10}Cl$ und $C_{12}H_8Cl_6$, von denen die ersten das *Caproylchlorür*, de Chloräther des Caproylalkohols, ist. Dieses Chlorür ist de Ausgangspunkt geworden für die Darstellung mehrerer De rivate des Caproylalkohols und des letzteren selbst.

Caproylsulfür. Durch Digestion einer weingeistigen Schwefelkaliumlösung mit Chlorcaproyl in verschlossenen Gefässen bildet sich Chlorkalium, und die weingeistige Lö sung giebt bei der Destillation Schwefelcaproyl als farblose stinkende Flüssigkeit, $C_{12}H_{13}S$, von etwa 230° Siedepunkt

Das *Schwefelwasserstoff-Caproylsulfür*, $C_{12}H_{14}S_2 = C_{12}H_{13}S + HS$, ist eine klare Flüssigkeit vom Geruch des Mercaptans und 145—148° Siedepunkt, welche aus Chlorcaproyl und Kaliumsulfhydrat erhalten wird. Sie erhitzt sich mit Quecksilberoxyd und liefert eine schleimige höchst übelriechende Verbindung; mit den alkalischen Metallen giebt ie weisse krystallisirte Verbindungen. Durch Salpetersäure ird sie in eine syrupsartige Säure verwandelt, die mit aryt ein krystallisirbares Salz giebt.

Caproylcyanür, aus Chlorcaproyl und Cyankalium darstellt, ist eine braune Flüssigkeit, nach der Destillation blos, vom Geruch des Aethylcyanürs, welche durch koende Kalilauge unter Ammoniakentwickelung eine Säure ldet, die sich ölig ausscheidet.

Caproyljodür, $C_{12}H_{13}J$, ist eine klare farblose Flüssigkeit m Geruch des Jodamyls und 172—175° Siedepunkt. Sie äunt sich rasch an der Luft und giebt mit essigsaurem lberoxyd den

essigsauren Caproyläther, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, eine farblose Flüssigkeit von 145° Siedepunkt, leichter als Wasser.

Caproylalkohol. Durch Zersetzung des essigsauren Caroyläthers mit concentrirter Kalilauge erhält man den beeffenden Alkohol, welcher ähnlich wie Fuselöl riecht und ei 150° siedet, eine Substanz, welche schon vor längerer Zeit Faget in gewissen Sorten Tresterbranntweins in sehr eringen Mengen entdeckte.

Caproylamin und *Dicaproylamin* bilden sich gleichzeitig, enn Chlorcaproyl mit weingeistiger Ammoniaklösung bei 00° digerirt wird.

Das *Caproylamin*, $C_{12}H_{15}N$, ist eine aromatisch-ammoiakalisch riechende farblose Flüssigkeit von ätzendem Gechmack und 124—128° Siedepunkt. Sie löst sich ziemlich ut in Wasser, giebt mit Salzsäure farblose Blätter, $C_{12}H_{15}NHCl$, und mit Platinchlorid das Doppelsalz $C_{12}H_{15}NHCl, PtCl_2$. Durch Einwirkung von Jodäthyl und odmethyl auf die Base entstehen äthylirte und methylirte asen.

Das *Dicaproylamin*, $C_{24}H_{27}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} N$, destillirt bei 190—195°, löst sich weniger in Wasser als die vorige Base und riecht weniger stark als diese. Sein Platinsalz besteht aus $C_{24}H_{27}NHCl, PtCl_2$.

Brom wirkt anders auf *Caproylwasserstoff* ein als Chlor. Es zersetzen sich nicht je 2 Aeq. Brom mit 1 Aeq. des Kohlenwasserstoffs, sondern je 4 Aeq. Brom mit 1 Aeq. Das Product, welches dabei nach dieser Gleichung:

$$C_{12}H_{14} + 4Br - 2.HBr = C_{12}H_{12}Br_2$$

entsteht, ist

Bromcaproylbromür, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{12} \\ Br \end{matrix}\right\} Br$, eine gelblich-braune Flüssigkeit von 210—212° Siedepunkt und höherem spec. Gew. als Wasser.

LII.

Notizen.

1) Ueber die Zusammensetzung des amorphen Niederschlages in gesundem Urin

äussert sich Prof. Heintz in einem Briefe an Dr. Bence Jones mit Bezug auf dessen Abhandlung über den gleichen Gegenstand (dies. Journ. LXXXVIII, p. 153) wie folgt:

„Sie geben an, dass ich den Niederschlag als eine Mischung von verschiedenen sauren harnsauren Salzen, die durch die Gegenwart anderer Substanzen im Urin in der Form modificirt sind, betrachte. Ich habe diess nirgends gesagt. In Müller's Archiv 1845, p. 238 sage ich mit Beziehung auf meine Versuche: „Es ist also gewiss, dass der amorphe Niederschlag immer harnsaures Ammoniak, harnsaures Natron und harnsaure Magnesia enthält", und p. 260: „da ich schon gezeigt habe, dass der feine amorphe *Absatz* aus einer Mischung von harnsaurem Natron, harn-

saurem Kalk und harnsaurer Magnesia besteht, und dass er nicht nur dieselben Eigenschaften, sondern auch dieselbe Zusammensetzung hat wie der künstlich bereitete Niederschlag, so ist der Grund, aus welchem das natürliche Sediment als feines amorphes Pulver abgesetzt wird, sehr einleuchtend. Dieser Grund ist die gleichzeitige Fällung der drei Salze, von welchen das eine, das Kalksalz, wie ich gezeigt habe, stets als feines amorphes Pulver fällt, während Ammoniak- und Natronsalz, wenn sie gleichzeitig aus einer Lösung, welche Kochsalz enthält, wieder abgesetzt werden, zwar häufig als feines Pulver fallen, meistens aber grössere oder kleinere mikroskopische Massen bilden.

Hieraus ergiebt sich, dass ich die gleichzeitige Fällung der verschiedenen harnsauren Salze als die Ursache der Bildung des amorphen Niederschlages ansehe, und dass ich nicht der Meinung bin, es hänge dieselbe von der Gegenwart anderer Substanzen in der Lösung ab. Ich muss aber hinzufügen, dass das Missverständniss zum Theil von mir veranlasst ist, insofern ich in meiner Abhandlung nicht hinreichend die beiden Arten von amorphen Niederschlägen unterschieden habe, welche sich im Harne erzeugen. In der Einleitung habe ich nur den krystallinischen Absatz von dem amorphen getrennt, weiterhin aber den letzteren eingetheilt in den feinen körnigen Absatz, der leicht in warmem Wasser löslich ist, und den gröberen abgerundeten Absatz, der sich schwer in warmem Wasser löst. Die letztere Form habe ich häufig künstlich erzeugt, wenn nur harnsaures Natron und Ammoniak zugegen waren, während ich den feineren körnigen Niederschlag mit Sicherheit nur erhielt, wenn Kalk zugegen war. Ich gab desshalb an, dass die Gegenwart von Kalk zur Bildung des feineren Niederschlages erforderlich sei.

Da Oxalsäure häufig, nach der Zeit meiner Untersuchungen, in den Harnabsätzen gefunden worden ist, so könnte man glauben, dass der von mir erhaltene Kalk oxalsaurer gewesen sei, dagegen muss ich aber anführen erstens, dass ich bisweilen den frisch gelassenen Harn filtrirt habe, ehe er den Absatz der harnsauren Salze gab, andremale aber den amorphen Niederschlag wieder *auflöste*, filtrirte,

dann erst den beim Erkalten sich bildenden Niederschlag untersuchte und Kalk darin fand, zweitens, dass bei der künstlichen Erzeugung des amorphen Niederschlages die Gegenwart von Kalk immer nöthig war. Da Sie nun keinen Kalk in den von Ihnen untersuchten Absätzen gefunden haben, so ist es klar, dass mein Schluss, es sei Kalk zur Bildung des amorphen Absatzes erforderlich, beschränkt werden muss.

Die von Ihnen untersuchten Absätze enthielten viel Kali, und ich fand diess nur selten und in geringer Menge. Ich stellte daher meine Versuche über die künstliche Bildung der Absätze mit kalifreien Flüssigkeiten an, und hierbei war Kalk erforderlich. Ich muss demnach meine Folgerung so weit beschränken, dass zur Bildung des feinen amorphen Niederschlages die Anwesenheit von Kalk erforderlich ist, wenn Kali fehlt.

---

2) Nachweis der Salpetersäure.

Unter den feinen Reagentien für Salpetersäure in Trinkwässern fand R. Kersting (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 254) das Brucin sehr geeignet.

Er löste Brucin in 1000 Th. Wasser, goss davon 1 C.C. in ein Reagensglas, dazu 1 C.C. des zu prüfenden Trinkwassers und 1 C.C. concentrirte Schwefelsäure, letztere an der Wand ohne Vermischung auf den Boden fliessen lassend.

Auf der Schwefelsäureschicht bildet sich bei Anwesenheit von Salpetersäure eine rosenrothe Zone von $\frac{1}{4}$ Linie Dicke, deren unterer Theil nach einiger Zeit gelblich wird; bei vorsichtigem Schütteln entsteht neue Röthung.

Wasser mit $\frac{1}{100000}$ Salpetersäure giebt noch sehr deutliche Reaction, auch mit $\frac{1}{200000}$ noch allenfalls erkennbare, mit $\frac{1}{1000000}$ nicht mehr.

Es versteht sich, dass Wasser, Brucin und Schwefelsäure frei von Salpetersäure sein müssen, was der Verf. an allen dreien nicht immer gefunden hat.

[D]as Wasser der Natronseen bei Theben in Aegypten,

[bei] Mehedin am 15. Nov. 1860 geschöpft, ist von Willm [in] Dumas' Laboratorio untersucht worden (*Compt. rend.* [L]V, *p.* 1221).

Es enthält im Liter:

	Grm.
CaO, CO_2	0,375
MgO, CO_2	0,531
NaO, CO_2	1,373
$NaCl$	1,798
SiO_3	0,057
Al_2O_3 und Fe_2O_3	0,063
Organ. Materie u. Verlust	0,210
	4,407

Der Boden dieser Natronseen enthält in 100 Th.:

Glühverlust	6,69
Stickstoff	0,11
Kieselsäure (Quarz, Glimmer etc.)	77,20
Al_2O_3 und Fe_2O_3	11,15
PO_5	0,65
CaO	1,90
MgO	0,20
NaO	0,30
HCl u. andere durch Verlust bestimmte Stoffe	1,80
	100,00

Die Erde um die Natronseen herum:

Organisches weniger Stickstoff	14,75
Kohlensäure an NaO gebd.	1,29
Stickstoff	0,26
SiO_3	51,35
Al_2O_3, Fe_2O_3	9,62
PO_5	0,58
CaO an SiO_3 gebd.	1,40
CaO, SO_3	3,91
NaCl	13,45
MgCl	1,36
CaCl	0,42
NaO als NaO, CO_2 vorh.	1,82
	100,21

[Ka]li fehlt in diesen Proben fast ganz, mit dem Spectral[app]arat konnten nur Spuren davon nachgewiesen werden.

[Be]merkenswerth ist die Abwesenheit von Sulfaten im [Wa]sser der Natronseen, ebenso wurde Brom, Jod und Sal[pet]ersäure nicht darin gefunden, vielleicht weil eine zu ge[rin]ge Menge des Wassers zu Gebote stand.

4) Das Thermalwasser von Balaruc-les-Bains.

haben A. Béchamp und A. Gautier (*Compt. rend. t. LII, p.* 863) im Frühjahr 1859 untersucht und folgende Zahlen erhalten:

Temperatur 47° (dieselbe Zahl fand Figuier 1809). Dichte 1,00782 bis 1,0075.

Gas in 1000 C.C. { 1,79 Sauerstoff. 11,63 Stickstoff.

In 1000 Grm. sind enthalten:

Kohlensäure	0,7570	Lithion	0,0025
Kieselsäure	0,0228	Kalk	0,7351
Borsäure	0,0080	Magnesia	0,4489
Schwefelsäure	0,6530	Eisenoxyd	0,0012
Salpetersäure	Spur	Thonerde	} 0,0011
Chlor	4,9490	Manganoxyd	
Brom	Spur	Phosphorsäure	
Natron	3,7333	Kupferoxyd	0,0004
Kali	0,0788		

Das Wasser enthält kein Arsen und kein Jod und scheint, wie aus Vergleichung dieser Analysen mit den Resultaten früherer Analysen (1804, 1809, 1840 und 184[illegible]) hervorgeht, nur sehr geringen Veränderungen unterworfen zu sein.

5) Ueber gelbes Quecksilberoxyd.

Die Angabe Schaffner's, das gelbe Quecksilberoxyd sei ein Hydrat, hat M. Siewert (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 226) durch Versuche widerlegt. Er stellte sich das gelbe Oxyd dar, indem er theils Quecksilberchlorid in überschüssiges Kali goss, theils umgekehrt, bald heiss, bald kalt operirte und das völlig ausgewaschene Oxyd über Schwefelsäure trocknete.

Beim Erhitzen desselben im Glasrohre zeigte sich eine geringe Menge weisses Sublimat, welches kein Quecksilber war. Wasser erhielt der Verf. in vier Versuchen, 0,4[illegible], 0,48, 0,56 und 0,59. — Bei genauerer Untersuchung ergab sich, dass das gefällte Oxyd in 100 Th. noch 0,39 HgO, 0,22 KCl und 0,52 $\dot{K}$ enthielt. Demnach ist es kein Hydrat, sondern wasserfreies Oxyd.

• v..

Dr. **Hermann Kaemmerer** *).

ıotographen gebrauchen häufig eine sogenannte
gungsflüssigkeit, welche salpetersaures Silber und
r enthält; in dieselbe werden mit anderen Lö-
B. mit Bernsteinsäure und Citronensäure, ge-
piere eingetaucht. Aus einer solchen Flüssigkeit
ı nach längerer Zeit erhebliche Mengen einer
ıig krystallisirten Silberverbindung ab, die Herrn
merer als Material zu seiner Untersuchung ge-
Die Analyse dieser Verbindung führte zu der
Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{Ag}_2\text{O}_5$ ausgedrückten Zusammen-
ıd ihre Untersuchung zeigte weiter, dass sie das
einer der *Aepfelsäure isomeren neuen* Säure sei, die
·er *Isomalsäure* nennt.
·eie *Isomalsäure* lässt sich durch Behandlung des
verten, in Wasser vertheilten Silbersalzes mit
asserstoff erhalten. Durch Abdampfen des Filtra-
)⁰ erhält man die Säure sofort rein als farblose,
·che Masse, oder, wenn man die concentrirte, zäh-
ısung mehrere Tage stehen lässt, als voluminöse,
;ebildete und luftbeständige, durchsichtige Krys-

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der
lässt beim Eindampfen unter Abgabe von Ammoniak
saure Salz zurück, welches nach einigen Tagen st
krystallinisch wird und nach der Formel $C_4H_3(NH$
$+ (OH_2)_2$ zusammengesetzt ist. — Das *neutrale Kaliu*
krystallisirt in monoklinoëdrischen Blättchen $= C_4H_4$
$+ OH_2$. — Das *neutrale Bleisalz* ist ein in Wasser gan
löslicher Niederschlag, *der in siedendem Wasser durchaus*
schmilzt oder auch nur zusammenbackt. — Das *Silb*
ist ein weisser, anfangs flockiger, in Wasser unlösl
Niederschlag, der durch Erwärmen mit Wasser in cha
ristische, sechsseitige, mikroskopische Täfelchen verwa
wird; es wird auch bei 100° nicht verändert und sch
kein Silber ab, wie die Salze der bis jetzt bekannten b
Aepfelsäuren.

Aus dem Silbersalze entsteht durch Behandlung
Jodäthyl sehr leicht ein neutraler Aether $= C_4H_4(C_2H_5$
derselbe ist eine farblose, schwach riechende Flüssi
schwerer als Wasser, wovon er allmählich unter Zerse
gelöst wird. — Ein Amid der Isomalsäure konnte bis
nicht dargestellt werden.

Behandelt man ein Salz der Isomalsäure mit Phos
superchlorid, so entsteht Chlormetall, Chlorwasse
Phosphoroxychlorid und ein *neues Chlorid* von der Zu
mensetzung des Fumarylchlorids, welches unter dens
Umständen aus der Aepfelsäure gebildet wird:

$$C_4H_4K_2O_5 + (PCl_5)_3 = (ClK)_2 + (ClH)_2 + (Cl_3PO)_3 + C_4H_2O_2Cl_2.$$

Das *Chlorid* wird als schwach gelbliche, nicht u
setzt destillirbare Flüssigkeit von durchdringendem b
benden Geruch erhalten. Es zersetzt sich mit Wasse
mählich in Chlorwasserstoff und eine der Fumar- und
leïnsäure isomere neue Säure, die Kaemmerer *Isom*
säure nennt.

Isomaleïnsäure krystallisirt der Jodsäure ähnlich in
zenförmigen Gruppen, ist in Wasser schwerer als M
säure, leichter als Fumarsäure löslich und ist eine s
zweibasische Säure, ihre Zusammensetzung ist C_4H_4O
ihrer neutralen Salze $C_4H_2Me_2O_4$. Das neutrale Kaliu

bildet zerfliessliche Krystalle; das Bleisalz ist ein unkrystallinischer dem Chlorsilber sehr ähnlicher Niederschlag; das neutrale Silbersalz ist sehr leicht in Wasser löslich und scheidet beim Kochen dieser Lösung metallisches Silber ab.

Um über die Entstehung der Isomalsäure in der erwähnten Vervielfältigungsflüssigkeit der Photographen entscheiden zu können, war es zunächst erforderlich, deren Zusammensetzung möglichst genau zu kennen. Dr. Kaemmerer erhielt von dem Photographen eine Flüssigkeit, aus der sich schon erhebliche Mengen isomalsaures Silber abgeschieden hatten, und welche bei längerem Stehen noch sehr schöne durchscheinende Warzen desselben Salzes absetzte. Die Flüssigkeit erwiess sich bei sorgfältiger Analyse als eine Lösung von Isomalsäure, einer kleinen Menge von noch unverändertem Milchzucker und salpetersaurem Silber in reinem Wasser. Da nach Angabe des Photographen in die Flüssigkeit mit Lösungen von Bernsteinsäure und Citronensäure getränkte Papiere eingetaucht werden, und nach den Untersuchungen von Kekulé aus Bernsteinsäure durch Vermittelung ihres Bromsubstitutes Aepfelsäure entstehen kann, so wurde mit besonderer Sorgfalt auf die Gegenwart dieser beiden Säuren geprüft, aber keine Spur davon gefunden. Die Entstehung der Isomalsäure könnte aus Bernsteinsäure durch den Sauerstoff des Silberoxyds und indirect der Salpetersäure geschehen:

$$\mathrm{C_4H_6O_4 + Ag_2O = C_4H_6O_5 + Ag_2},$$

und schon alle Bernsteinsäure verwandelt gewesen sein. Wenn diess wirklich der Fall wäre, so müsste aber die Isomalsäure identisch sein mit der von Kekulé aus Monobrombernsteinsäure erhaltenen Aepfelsäure. Aus den kurzen Angaben, welche Kekulé bis jetzt über die Aepfelsäure gemacht hat, dass sie nämlich in allen Eigenschaften*) mit denen der gewöhnlichen Aepfelsäure übereinstimme, geht uns schon ziemlich sicher hervor, dass sie der Isomalsäure nur isomer ist.

Zur vollständigen Entscheidung der Frage über die Entstehung der Isomalsäure war aber eine nähere Verglei-

*) Die optischen *Eigenschaften sind noch nicht* untersucht.

chung der Eigenschaften beider Säuren durchaus geboten, und nur zu diesem Zweck wurde aus Monobrombernsteinsäure genau nach Kekulé's Angaben Aepfelsäure dargestellt und untersucht.

Die *Aepfelsäure aus Monobrombernsteinsäure* ist in Löslichkeit und Krystallform sowohl der freien Säure als auch ihrer Salze durchaus verschieden von der Isomalsäure ebenso aber auch von der gewöhnlichen Aepfelsäure. Die freie Säure krystallisirt in *luftbeständigen* Nadeln und Blättchen; das neutrale Kaliumsalz *krystallisirt* in der Zusammensetzung $C_4H_4K_2O_5 + (OH_2)_2$; das neutrale Bleisalz ist ein amorpher, in Wasser und auch in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser weder *krystallinisch wird noch schmilzt;* das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser metallisches Silber abscheidet. — Die Aepfelsäure, welche Kekulé aus Monobrombernsteinsäure dargestellt hat, ist daher eine neue *isomere* Modification der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$, von der somit folgende bekannt sind: 1) Die natürlich vorkommende, links drehende Aepfelsäure. 2) Die optisch unwirksame Modification derselben. 3) Die Säure aus Monobrombernsteinsäure. 4) Die Isomalsäure.

Da die Isomalsäure aus Bernsteinsäure nach dem Vorhergehenden nicht wohl entstanden sein kann, so ist die wahrscheinlichste Annahme, dass sie durch Oxydation des Milchzuckers auf Kosten des Sauerstoffs des Silberoxyds und indirect der Salpetersäure gebildet sei. Diese Annahme hat aber auch darin eine Stütze, dass, wie Liebig gezeigt hat, durch Oxydation des Milchzuckers mit Salpetersäure Weinsäure entsteht. Bei dieser Bildung von Weinsäure findet reichliche Gasentwickelung statt, und es tritt zugleich Oxalsäure (abgesehen von Schleimsäure und Zuckersäure) auf. Eine Gasentwickelung, also auch Bildung von Kohlensäure kann bei Entstehung der Isomalsäure nicht stattfinden, da sonst die sogenannte Vervielfältigungsflüssigkeit für die Zwecke der Photographen gar nicht brauchbar wäre; Oxalsäure wurde aber in dieser Flüssigkeit durchaus nicht gefunden. Daher wird die folgende Gleichung der

wahrscheinlichste Ausdruck für die Entstehung der Isomalsäure sein:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + O_6 = (C_4H_6O_5)_3 + (OH_2)_2.$$

Mit Versuchen, diese Ansicht direct zu prüfen, ist Herr Dr. Kaemmerer noch beschäftigt, da dieselben eine längere Zeit beanspruchen.

LIV.

Ueber die Synthese der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure.

Seit seiner letzten Mittheilung (s. dies. Journ. LXXXVI, 187) ist es M. Simpson gelungen, durch eine kleine Abänderung im Verfahren reines Cyanäthylen darzustellen (Phil. Mag. (4.) XXIII. No. 154. p. 326).

Nach dem Verf. ist dieses das erste Beispiel eines zweiatomigen Cyanids. Zu den schon früher (a. a. O.) aufgezählten Eigenschaften desselben sind noch folgende hinzuzufügen:

Unter der Temperatur von 37° ist es eine krystallinische feste Masse von hellbrauner Farbe, über dieser Temperatur ist es ein flüssiges Oel; seine specifische Dichte bei 45° C. ist 1,023. Es hat einen scharfen, unangenehmen Geschmack, reagirt auf Probepapier neutral und wird durch Kalium zerstört, indem Cyankalium gebildet wird. Seine wässrige Lösung wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Mit Salpetersäure erwärmt giebt es Bernsteinsäure und salpetersaures Ammoniak. Mit Salzsäure erwärmt liefert es dieselbe Säure und Chlorammonium. Es bildet eine interessante Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd die folgender Weise erhalten wurde: Ungefähr 3 Aeq. krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd wurden mit 1 Aeq. reinen Aethylencyanids und einer beträchtlichen Quantität Aether in einem Mörser zusammengemischt. Der Aether wurde dann abgegossen und das zurückbleibende Salz in

siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten erstarrte die a
koholische Lösung zu einer Masse perlglänzender Tafel
Der Analyse unterworfen lieferten dieselben Resultate, d
mit der Formel $C_4H_4Cy_2 + 4(AgONO_5)$ übereinstimmte
Die Krystalle sind löslich in Wasser und Alkohol, unlösli
in Aether. Beim Erwärmen schmelzen sie und explodir
wie Schiesspulver. Durch Schlag detoniren sie nicht. Die
Verbindung vermag vielleicht einiges Licht auf die Nat
der knallsauren Verbindungen zu werfen.

Der Verf. hat auch das Verfahren etwas modifici
welches er in seinem letzten Aufsatz für die Darstellu
der Bernsteinsäure angab. Das modificirte Verfahren
sehr ergiebig und liefert die Säure mit einem Male v
kommen rein. Von 1500 Grains Aethylenbromid erhielt
480 Grains Bernsteinsäure oder fast 33 p.C. Sie gab b
der Analyse 40,54 statt 40,67 p.C. Kohlenstoff. Wir si
also jetzt, Dank den Untersuchungen von Perkin u
Duppa, sowie von Kekulé (s. dies. Journ. LXXXII, 2
313 und LXXXVIII, 37), im Stande, drei sehr compli
organische Säuren (Bernsteinsäure, Paraweinsäure und Aepf
säure) aus einem einfachen Kohlenwasserstoff aufzubau
und was noch wichtiger ist, wir können diess nach ein
Verfahren ausführen, das wir stufenweise ganz genau v
folgen können.

In der Absicht, sich zu vergewissern, ob die Homolog
der Bernsteinsäure in ähnlicher Weise gewonnen werd
könnten, hat der Verf. versucht, Pyroweinsäure aus Pr
pylencyanid darzustellen, indem Propylen das Radical d
Propylglykols ist.

Darstellung des Propylencyanid. Eine Mischung von ein
Aequivalent Cyankalium zusammen mit einer beträchtlich
Quantität Alkohol wurde ungefähr 16 Stunden der Te
peratur eines Wasserbades ausgesetzt. Der Alkohol wur
alsdann filtrirt und destillirt. Der so erhaltene flüssi
Rückstand wurde in Aether gelöst. Der Körper, der bei
Verdunsten der ätherischen Lösung zurückblieb, wur
darauf der Destillation unterworfen. Fast die ganze Fl
sigkeit ging über zwischen 265—290° C. Das was b
277—290° C. überging, wurde besonders gesammelt. I

b 62,0 statt 63,8 p.C. Kohlenstoff. Dieser Körper kann
rch Destillation unter gewöhnlichem Atmosphärendruck
ht erlangt werden, da er während des Processes theil-
ise Zersetzung erleidet.

Die Eigenschaften dieses Cyanids ähneln sehr denen
vorigen. Es unterscheidet sich indessen durch seinen
ysikalischen Zustand, welcher der einer Flüssigkeit bei
gewöhnlichen Lufttemperatur ist. Es ist löslich in
sser, Alkohol und Aether. Es hat einen scharfen Ge-
mack, reagirt neutral auf Lakmuspapier und wird durch
lium unter Bildung von Cyankalium zersetzt. Seine
srige Lösung schlägt salpetersaures Silberoxyd nicht
der. Mit Kali erwärmt zerfällt es in eine Säure und
moniak.

Bildung von Pyroweinsäure. — Eine Mischung von 1 Vol.
opylencyanid und ungefähr 1½ Vol. starker Salzsäure
rde in einer zugeschmolzenen Röhre der Temperatur
es Wasserbades für einige Stunden ausgesetzt. Beim Er-
lten erstarrt der Inhalt der Röhre zu einer Krystallmasse.
iese wurden getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst.
er durch Verdunstung der alkoholischen Lösung erhaltene
ckstand wurde dann zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt
d zuletzt mit Aether digerirt. Der Körper, welcher zu-
ckbleibt, wenn man den Aether abdestillirt, ist die frag-
he Säure. Die duch die Analyse erhaltenen Zahlen
mmen mit der Formel der Pyroweinsäure sehr gut über-
. Man erhielt 44,6 statt 45,4 p.C. Kohlenstoff. Sie hatte
ch alle Eigenschaften, die man nach Pelouze und Arppe
ser Säure zuschreibt. Die Krystalle waren farblos und
r leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie
tte einen angenehm sauren Geschmack, wurde bei 100° C.
bflüssig und schmolz vollkommen einige Grade über
ser Temperatur. Lang fortgesetztes Kochen in einer
sröhre verwandelt sie in ein Oel, welches unlöslich in
ltem Wasser war und nicht ferner auf Lakmuspapier ein-
rkte aber allmählich sich in heissem Wasser löste, indem
zu gleicher Zeit seine saure Reaction wieder erlangte.

Die Entstehung dieser Säure erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_6Cy_2 + 2.HCl + 8.HO = C_{10}H_8O_8 + 2(NH_4Cl).$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diesen Säuren eine Reihe von isomeren Säuren parallel läuft, welche durch ähnliche Processe aus den in den Aldehyden steckenden Radicalen erhalten werden können. So können wir hoffen, aus *Aethyliden* -cyanid ($C_4H_4Cy_2$) eine der Bernsteinsäure isomere Säure zu erlangen.

Der Verf. wird seine Versuche nach dieser Richtung fortsetzen und sie auf die Cyanverbindungen der dreiatomigen Radicale ausdehnen.

LV.

Ueber die Toluylsäurereihe.

In einer früheren Notiz über die zwei isomeren Toluylsäuren (dies. Journ. LXXXIV, p. 185) sprach S. Cannizzaro die Ansicht aus, dass die aus Benzylcyanür erhaltene Alphatoluylsäure nicht das wahre Homologon der Benzoësäure sei, und gründete seine Ansicht auf die Eigenschaften des aus der Alphatoluylsäure erhaltenen Aldehyds. Nunmehr fügt der Verf. (*Compt. rend. t. LIV, p.* 1225) hinzu, dass die Salpetersäure mit diesem Aldehyd eine Säure liefert, welche nicht zur Reihe der Toluylsäure zu gehören scheint. Diese letztere Säure enthält nämlich $€_7$ und scheint ein Gemenge von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure zu sein. Wenn man diese Thatsachen mit den Beobachtungen von Strecker und Moeller (dies. Journ. LXXIX, 470) zusammenhält, d. h. mit der Umwandlung der Alphatoluylsäure in Benzoësäurealdehyd, so wird man zu dem Schlusse geführt, dass die Alphatoluylsäure nicht zur Benzoësäurereihe gehört.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft fehlt uns daher gänzlich ein Mittel, von dieser Reihe in die homologe höhere überzugehen. Rossi (dies. Journ. LXXXIII,

. 238) ist seinerseits zu einem ähnlichen Schluss gelangt urch Untersuchung der von ihm aus Cuminylcyanür erltenen Säure. Diese Säure scheint nicht zur Cuminsäureihe zu gehören.

Bei weiterer Beschäftigung mit den Cyanüren der Alkoholradicale fand nun der Verf., dass das wahre Homolo›n der Benzoësäure die Toluylsäure von Noad (d. Journ. LIV, 145 und LXI, 251) ist, welche bei Einwirkung verinnter Salpetersäure auf das Cymen entsteht. Die Toluyl.ure Noad's unterscheidet sich von der Alphatoluylsäure ırch ihre Löslichkeit, ihre Krystallform und ihren Schmelzınkt, scheint sich aber nicht sehr im Siedepunkt davon ı unterscheiden. Der Verf. hat aber gezeigt, dass der chmelzpunkt der Toluylsäure zwischen 77 und 79° egt, während die Alphatoluylsäure bei 76,5° schmilzt. ls Siedepunkt der Toluylsäure ergab sich fest 264°, ährend unter den gleichen Umständen die Alphatoıylsäure 2 oder 3° früher zu sieden scheint, was bei Vorandensein von mehr Material noch genauer festgestellt werden soll.

Die Verschiedenheit in der Constitution der zwei Säuren ritt noch deutlicher hervor, wenn man sie in ihre Aldeyde umwandelt. Der Verf. hat schon angegeben, dass as Aldehyd der Alphatoluylsäure, nach der Methode von iria dargestellt, keine Aehnlichkeit mit dem Benzoësäuredehyd zeigt, im Gegentheil, das nach derselben Methode us der Toluylsäure Noad's dargestellte Aldehyd verhält ch wie das wahre Homologon des Bittermandelöls. Deillirt man ein Gemenge von toluylsaurem und ameisenurem Kalk, so bildet sich ein Oel, welches eine Substanz ıthält, die mit doppelt-schwefligsaurem Natron eine gut rystallisirte Verbindung bildet; wird diese aber in heissem Vasser gelöst und mit kohlensaurem Alkali behandelt, so ıtsteht ein obenauf schwimmendes farbloses Oel, welches as wahre Toluylsäurealdehyd, $\mathrm{C_8H_8O}$, ist.

Dieses Aldehyd riecht pfefferähnlich, siedet ohne Zeretzung constant bei 204° und wandelt sich in Berührung it der Luft ebenso rasch in Toluylsäure um, wie das Bittermandelöl in Benzoësäure. *Bei Behandlung* mit alko-

holischer Kalilösung giebt es toluylsaures Kali und Toluylalkohol, und die Toluylsäure dieses Kalisalzes stimmt in Zusammensetzung, Schmelz- und Siedepunkt mit der Toluylsäure Noad's überein, giebt aber nicht, wie diese, dünne, biegsame Nadeln, sondern krystallisirt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung in grossen harten Krystallen.

Der Toluylalkohol, $C_8H_{10}O$, aus dem Aldehyd mit alkoholischer Kalilösung erzeugt und durch Pressen zwischen Papier und wiederholte Destillationen gereinigt, hat folgende Eigenschaften: Er ist weiss, krystallisirt in Nadeln, schmilzt zwischen 58,5 und 59,5°, siedet constant ohne Zersetzung bei 217°; er ist wenig löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten anfangs in kleinen öligen Tropfen ab, die sich allmählich in feine Nadeln verwandeln. Er ist sehr löslich in Alkohol und in Aether.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure mässig erhitzt wandelt sich der Toluylalkohol in Toluylsäurealdehyd um, das durch Verbindung mit Natronbisulfit gereinigt werden kann.

Beim Schmelzen in einem Chlorwasserstoffstrom giebt der Toluylalkohol Wasser und ein Oel, welches Toluylchlorwasserstoffäther oder Toluylchlorür, C_8H_9Cl ist:

$$C_8H_{10}O + HCl = C_8H_9Cl + H_2O.$$

Der Verf. erhitzte diesen Aether, C_8H_9Cl, mit alkoholischer Cyankaliumlösung in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade. Es entstand Chlorkalium und beim Verdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, welches das Toluylcyanür, C_8H_9Cy, sein muss. Ohne die Eigenschaften dieser Verbindung näher zu prüfen wurde sie mit alkoholischer Kalilösung im Wasserbade so erhitzt, dass der verdampfte Alkohol wieder zurückfliessen konnte. Als die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hatte, wurde Wasser zugesetzt, der grösste Theil des Alkohols verdampft, die alkalische Flüssigkeit filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Hierbei fiel eine Säure $C_9H_{10}O_2$, welche das höhere Homologon der Alphatoluylsäure ist.

gehen, und dass auch die Cyanüre der Radicale u diesem Ziele führen.

LVI.

r die drei letzten Glieder der Reihe der bromirten Bromäthylene.

Von

Reboul.

(Compt. rend. t. LIV, p. 1229.)

awitsch (s. dies. Journ. LXXXIII, p. 240) hat ge-, dass das bromirte Bromäthylen, C_4HBr,Br_2, durch lische Kalilösung Bromkalium, Aethylenbibromür und ssiges sich freiwillig entzündendes Product, unbe-r Natur, sowie eine kleine Menge eines Körpers der zur Acetylenreihe gehört, da die Dämpfe, welche während der Reaction bilden, in ammoniakalische roxydullösung geleitet einen dunkelrothen Nieder-; geben, der Aehnlichkeit mit dem Kupferacetylür

ständig von ammoniakalischem Kupferchlorür oder salpei
saurem Silberoxyd absorbirt wurde.

Dieses Gas ist ein Gemenge von *Acetylen* mit *bromir*
Acetylen, einer bei gewöhnlicher Temperatur gasförmi
und an der Luft sich entzündenden neuen Verbindu
Das Bestreben, welches Acetylen und sein bromirtes D
vat hat, in die Reihe des Aethylens, von dem sie abst
men, zurückzugehen, ist so gross, dass es genügt, sie
überschüssigem Brom zusammenzubringen, um sie du
augenblickliche Fixation von 4 At. Br in die vorlet
Glieder der Reihe der bromirten Bromäthylene, d. h. in
2 neuen Verbindungen $C_4H_2Br_2, Br_2$ und C_4HBr_3, Br_2 ı
zuwandeln.

Wenn man das auf beschriebene Art erhaltene
waschene Gasgemenge durch unter Wasser befindlic
Brom gehen lässt, so scheidet sich, wenn die Tempera
niedrig genug ist, bald aus der Flüssigkeit ein krystalli
tes Product in reichlicher Menge ab. Nach dem Umk
stallisiren aus Alkohol zeigt diess die Zusammensetzung
dreifach-gebromten Bromäthylens, C_4HBr_3, Br_2.

Diess ist ein Körper von campherähnlichem Ger
und schmelzbar bei 48—50° wie Einfach-Bromkohlenst
krystallisirt aber nicht wie dieser aus seiner alkoholiscl
Lösung in perlglänzenden Schuppen, sondern aus der
chenden alkoholischen Lösung in seideglänzenden verfil
Nadeln, und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung
schönen Prismen von fast 1 Centim. Länge; ausserd
wird er durch die Wärme zersetzt, während der Bromk
lenstoff sich verflüchtigt. Das dreifach-gebromte Bromäthy
ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether,
sonders in kochendem. Die Flüssigkeit, aus welcher
sich bei der beschriebenen Reaction ausscheidet, ist nic
als eine Lösung desselben in zweifach-gebromtem Bro
äthylen; letzteres ist flüssig und löst sich mit der gröss
Leichtigkeit.

Die Erklärung dieser Thatsache ist leicht, wenn m
berücksichtigt, dass in dem Acetylen, wie in seinem b
mirten Derivat die Affinitäten der Gruppe C_4 keineswe
gesättigt sind, sondern hierzu noch 4 At. Brom bedürf

lurch deren Fixation direct zweifach-gebromtes Bromäthyen, $C_4H_2Br_2, Br_2$, und dann dreifach-gebromtes Bromäthylen C_4HBr_3, Br_2 entsteht.

Lässt man reines Acetylen durch Brom gehen, so erhält man nur die erste und keine Spur der zweiten Verbindung. In dem Augenblick aber, wo der Ueberschuss les Broms verschwindet, scheidet sich ausserordentlich wenig eines in sehr dünnen Blättchen krystallisirenden Products ab, welches unlöslich in dem zweifach-bromirten Bromäthylen ist, unschmelzbar bei 100°, flüchtig, und weder Einfach- noch Anderthalbfach-Bromkohlenstoff, noch dreifach-bromirtes Bromäthylen ist. Wegen Mangel an Material konnte es nicht näher untersucht werden.

Es ist bequemer, das zweifach-bromirte Bromäthylen durch directe Wirkung von Brom auf Bibromäthylen (bei 8° siedend) darzustellen. Dieses ist eine Flüssigkeit von ,88 spec. Gew. bei 22°, unlöslich in Wasser, die sich bei der Destillation zum Theil zersetzt unter Entwickelung von Brom und Bromwasserstoff.

Ebenso verbinden sich, wenn Brom in Ueberschuss auf Acetylen und sein bromirtes Derivat wirkt, 4 At. des ersten mit 1 At. jedes der beiden Carbüre; die Einwirkung ist vollständig, ist aber hiermit beendigt.

Erhitzt man aber in verschlossenen Röhren auf 100° während 15—20 Stunden, oder besser während mehrerer Tage auf 180°, dreifach-gebromtes Bromäthylen oder ein Gemenge von diesem mit zweifach-gebromtem Bromäthylen mit Brom und Wasser, so bildet sich Bromwasserstoffsäure und am Boden der Röhre finden sich nach dem Erkalten bei 100° unschmelzbare Krystalle von Sesquibromkohlenstoff. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist noch reich an Brom und giebt beim freiwilligen Verdampfen Kohlenstoffsesquibromür und dreifach-gebromtes Bromäthylen.

Dieses letzte Glied der Reihe ist ein selbst in kochendem Alkohol oder Aether wenig löslicher Körper, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und sich daraus in grossen, harten und durchsichtigen 4seitigen Prismen ausscheidend.

Das sechsfach-gebromte Bromäthylen, C_4Br_6, zersetzt sich, ehe es schmilzt, in Brom und C_4Br_4, welch letzteres

schmelzbar und flüchtig ist, und beim Erhitzen mit Brom auf 100° in verschlossener Röhre in Sesquibromür übergeht. Hinsichtlich seiner Krystallform und seiner hauptsächlichsten Eigenschaften zeigt dieser Körper daher den vollständigsten Parallelismus mit seinen homologen chlorirten Verbindungen.

LVII.
Ueber die bei der trocknen Destillation der Boghead-Kohle entstehenden Kohlenwasserstoffe.

Von

C. Grev. Williams.

(Auszug aus *Journ. of the Chem. Soc. XV, 130.*)

Bekanntlich ertheilte man, als Kolbe und Frankland ihre erste Arbeit über die organischen Radicale veröffentlichten, diesen eine Formel, welche der Dampfdichte von 2 Vol. entsprach. Gerhardt und Laurent glaubten sich berechtigt, Frankland's Formeln zu verdoppeln und sie der Dampfdichte der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen (= 4 Vol.) entsprechend zu machen. Da diess aber dem Aethyl und Methyl ihren Charakter von organischen Radicalen im elektrochemischen Sinn zu nehmen schien, betrachteten sie sie lieber als Homologe des Sumpfgases.

Der Fortschritt der Wissenschaft zeigte, dass, obwohl Laurent und Gerhardt bei der Verdoppelung in ihrem Recht waren, es doch zu weit gegangen hiess, den fraglichen Verbindungen die Natur von Radicalen abzusprechen. Würtz endlich setzte die Dampfdichte der Radicale ausser Zweifel, indem er nachwies, dass jedes Molekül durch eine verschiedene Gruppe vertretbar sei.

Die Sumpfgasreihe, mit den Radicalen nahe verwandt und zum selbigen Typus gehörig, ist besonders leicht mit

ihnen zu verwechseln, weil jedes alternirende Homolog des Sumpfgases mit einem der Radicale isomer ist, z. B.:

C_4H_6 Aethylwasserstoff mit Methyl C_4H_6.
C_8H_{10} Butylwasserstoff „ Aethyl C_8H_{10}.
$C_{22}H_{14}$ Caproylwasserstoff „ Propyl $C_{12}H_{14}$ u. s. w.

Bei der Untersuchung über die wahre Natur der indifferenten Kohlenwasserstoffe aus der Boghead-Naphtha richtete Williams seine besondere Aufmerksamkeit auf Hofmann's Versuche über die Wirkung der Hitze auf die Valeriansäure. Man hatte aus ihnen den Schluss gezogen, dass die Hydrüre der in der Reihe hoch stehenden Radicale keine Rothgluth vertragen könnten, dass sie sich vielmehr in die Kohlenwasserstoffe C_nH_n und H_2 zerlegten und darum gebe es keine dem Sumpfgas homologen Glieder aus den fettigen Säuren.

Es ist bemerkenswerth, dass zu derselben Zeit als Hofmann diese Ansichten aussprach, dass selbst C_8H_{10} in der Rothgluth nicht bestehen könne, Frankland das Amylhydrür unter den Destillationsproducten des Holzes und der Kohle nachwies, und zwar bei geeigneter Vorsicht in solcher Menge gewinnbar, dass er es zu Leuchtmaterial empfiehlt.

Der Verf. zeigte (s. dies. Journ. LXXII, 176), dass die aus der Boghead-Kohle bei niedriger Temperatur destillirende Naphtha ein Gemenge aus dreierlei Arten Kohlenwasserstoffen sei: Homologe den Benzols, des ölbildenden Gases und solche von der Zusammensetzung der Alkoholradicale, von denen es zweifelhaft blieb, ob sie nicht auch als die den letzteren isomeren Hydrüre zu betrachten seien. Die Indifferenz derselben erlaubte keinen entscheidenden Versuch, nichtsdestoweniger entsprechen die physikalischen Eigenschaften so genau denen der Radicale, dass man sie nur gezwungen als blos Isomere ansehen durfte. Nur der Siedepunkt des Butyls, $C_{16}H_{18}$, war um 12° zu hoch, verglichen mit dem von Würtz und Kolbe gefundenen, und derselbe liess sich auch nicht durch die sorgfältigsten Reinigungen herabdrücken. Dürre hat mit dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ aus einer Naphtha von Braunkohlen Siedepunktsbe-

stimmungen gemacht, und weicht nur um $\frac{1}{2}^0$ von der des Verf. ab.

Obwohl nun bei dem Mangel anderweitiger entscheidender Reactionen Siedepunktsbestimmungen solch eine kitzliche Frage nicht zum Austrag bringen können, so ist es doch zweifellos, dass Kohlenwasserstoffe C_nH_n und C_nH_{n+2} bei der trocknen Destillation sich bilden, und es ist nicht einzusehen, warum die jenen so verwandten Radicale nicht unter denselben Umständen sollten entstehen können.

Um darüber einiges Licht zu bekommen, versuchte der Verf. aus der Boghead-Naphtha einen Kohlenwasserstoff, der nicht von Säuren angegriffen wird und bei niedrigerer Temperatur als der vorläufig mit Propyl bezeichnete destillirt, abzuscheiden. Denn da das Aethyl ein Gas ist, so war es sicher vorauszusetzen, dass ein Gemenge der wirklichen Radicale nicht einen flüssigen Körper von niedrigerem Siedepunkt als Propyl enthalten würde. In der That gelang es, nach der früher beschriebenen Reinigungsmethode eine Flüssigkeit von 30—40° C. Siedepunkt abzuscheiden, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$ und die Dampfdichte 2,4839 besass, also aus Amylhydrür bestand. Demnach sind die indifferenten Kohlenwasserstoffe höchst wahrscheinlich Homologe des Sumpfgases und nur isomer mit den Alkoholradicalen.

Die jodwasserstoffsauren Aether und folglich die wirklichen Radicale lassen sich, wie der Verf. fand, aus obigen Hydrüren auf eine ziemlich einfache Art gewinnen. Leitet man letztere nämlich durch rothglühende Röhren, so zerfallen sie in C_nH_n von niedrigerer Formel und einige gasige Producte, und die C_nH_n können durch rauchende Jodwasserstoffsäure sofort in die betreffenden Jodäther verwandelt werden. Aber es geht dabei eine ausserordentliche Menge Material verloren.

Die Hoffnung des Verf., dass die Radicale und Hydrüre in der Hitze sich verschieden verhalten würden, hat sich nicht verwirklicht, sie scheinen vielmehr in nahezu wenn nicht völlig dieselben Producte zu zerfallen.

---

ind L. Playfair und J. A. Wanklyn der Ansicht, ie Dampfdichten in einem gewissen Abstand vom tungspunkt richtiger seien als die in der Nähe dieses s bestimmten (*Journ. of the Chem. Soc. XV*, 142).

e bekannten Thatsachen, dass die Gase flüssiger in der Nähe ihres Verdichtungspunktes sich nicht gleichmässig ausdehnen und auf den Gefässwänden ederzuschlagen bestreben, halten die Verf. in Bezug Dampfdichtebestimmungen für übertrieben hoch angen. Sie meinen, dass die bedeutenden Differenzen Dampfdichten nahe bei und weit über dem Vergspunkt, wie man sie jetzt bei einigen Körpern mehr einer chemischen als einer physikalischen Urzuschreiben seien. So habe z. B. der Schwefel in en Fall eine andere Formel (Atomgewicht) als in deren. Ebenso die Untersalpetersäure.

Gas kann von seinem Verdichtungspunkt entweder Temperaturerhöhung oder durch Druckverminderung rch Hinzufügung eines anderen permanenten Gases t werden. Muss man die Dampfdichte bei niedriger ratur nehmen, so ist natürlich nur eine der beiden n Methoden anwendbar. Die Verf. ziehen das Verder Hinzuziehung eines permanenten Gases dem der

Flüssigkeit bringt man in einem kleinen Glaskügelchen ein und transportirt dann die Messröhre sammt Inhalt in den Erwärmungsapparat, wo sie im Wasserbad bis über den Siedepunkt der Flüssigkeit erwärmt wird so lange, bis in dem Kügelchen alles verschwunden ist. Während des Erkaltens wird das Wasser fleissig umgerührt und bei der Berechnung die Correction des Quecksilbermeniscus (= 0,3 C.C.), die Ausdehnung der Glasröhre (0,4—0,1 C.C.) und der Barometerdruck in Rechnung gezogen und Alles auf 0° reducirt. Als Ausdehnungscoëfficient der Gase wurde 0,00366 genommen.

Bei Versuchen mit ein wenig feuchtem Alkohol ergab sich die Dampfdichte in fünf Versuchen, bei Temperaturintervallen von 101° C. bis 61° zu 1,508 bis 1,522; wurde derselbe Alkohol ohne Wasserstoffgas auf die gewöhnliche Art auf seine Dampfdichte geprüft, so ergab sich letztere zu 1,551 — 1,565. Darnach erniedrigt der Wasserstoff die Dampfdichte, ohne dass die Differenz in dem auf dem Gas lastenden Druck sich von Einfluss zeigt.

Völlig wasserfreier Alkohol hatte in Wasserstoffgas die Dampfdichte 1,562 bei 99° C., 1,580 bei 83,5°, 1,592 bei 69°; ohne Wasserstoffgas 1,599 bei 100,5°, 1,602 bei 86,5°. Die berechnete Dampfdichte ist 1,5893. Den Unterschied von 0,08 zwischen 88 und 98°, der von Regnault für des Alkohols Dampfdichte angegeben ist, konnten die Verf. nicht bestätigen, sie fanden zwischen 86,5° und 100,5° nur eine Differenz von 0,003.

Völlig wasserfreier Aether zeigte folgende Dampfdichte:

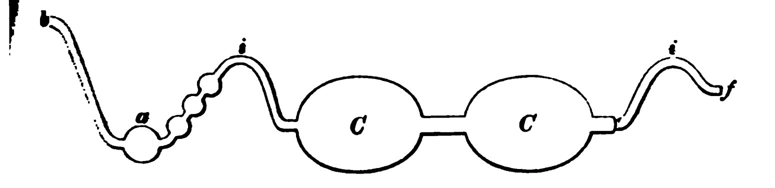
in Wasserstoff			ohne Wasserstoff			die berechnete Zahl ist
bei	69,5°	2,499	bei	94°	2,541	2,5567
„	20,8°	2,539	„	52°	2,580	

Darnach kann man Alkohol- oder Aethergas viel unter ihrem Siedepunkt bei Anwesenheit von Wasserstoff abkühlen, ohne dass sie ihre normale Dichte einbüssen. Damit stimmen auch Regnault's Versuche überein, welche dem in der Atmosphäre gelösten Wassergas die normale Dichte von 0,622 zutheilen.

Ob es wirksamer sei, den Druck zu vermindern statt ein permanentes Gas hinzuzufügen, ist eine Frage, die weitere sorgfältige Versuche erheischt; aber eine einfache Ueberlegung zeigt, dass die praktikable Ausführung der Versuche offenbar auf Seiten der Anwendung permanenter Gase sei; schon weil man die ungebührliche Länge der getheilten Röhren und Quecksilbersäulen erspart.

Wenn die Dampfdichte einer Substanz genommen werden soll, die eine Erhitzung bis nahe zu ihrem Siedepunkt nicht verträgt, so wenden die Verf. nach Dumas' Vorgang ein Verfahren an, welches folgendermaassen modificirt ist:

Zwei Glaskugeln von ungefähr 200—400 C.C. Inhalt sind bestimmt, das Wasserstoffgas mit dem Gas der zu



untersuchenden Substanz aufzunehmen. Man füllt mit letzterer die Kugel *a* zur Hälfte an, nachdem vorher der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt war, leitet von *b* aus trocknen Wasserstoff hindurch, während der Apparat in ein Wasserbad gesenkt ist, welches *allmählich* bis 3—4° unter dem Siedepunkt der Substanz erwärmt wird. Dann unterbricht man den Wasserstoffstrom beinahe, lässt so viel Wasser abfliessen, dass die Biegungen *i i* frei werden, schmilzt diese zu und wägt auf bekannte Art. Das Ende *f* des Apparats, welches durch ein Loch des Wasserbades herausragt und mit Glaserkitt darin gedichtet wurde, ist während der ganzen Operation mit einem langen engen Glasrohr verbunden, um Diffusion zu vermeiden.

Nach erfolgter Wägung wird der Theil des Apparats zwischen *i* und *i* in Wasser einige Stunden senkrecht stehen gelassen, nachdem die untertauchende Spitze abgebrochen war. Das eingedrungene Wasser bezeichnet das Volum des verdichteten Gases der Substanz, der Rest ist mit Wasserstoff gefüllt. Man wägt zuerst den partiell mit

Wasser, partiell mit Wasserstoff gefüllten Apparat, verdrä nachher letzteres ebenfalls durch Wasser, wägt den g vollen Apparat und ermittelt aus diesen Gewichtszahlen erforderlichen Daten für die Rechnung. Dass dabei Barometerdruck, Temperatur des Wassers, Höhe des l teren in dem senkrecht stehenden Apparat u. s. w. Rücksi genommen werden muss, ist selbstverständlich.

Den Einwurf, dass das Gas der zu bestimmenden S stanz etwa nicht vollständig vom Wasser absorbirt wer möchte, halten die Verf. nur dann für beachtenswe wenn die Substanz völlig unlöslich in Wasser sei und e bedeutende Tension bei gewöhnlichen Temperaturen sitze. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser sei g zu vernachlässigen.

Absoluter Alkohol besass nach diesem Verfahren 30° unter seinem Siedepunkt eine Dampfdichte = 1,648; *Es säure* bei mindestens 150° C. eine der theoretischen Z 2,073 entsprechende, dagegen bei 60° eine Dichte nahezu 4,0.

Salpetersaurer Aether hatte in Stickstoffgas bestimmt

bei 85,5° C.	eine Dampfdichte	= 3,112	
„ 90°	„ „ „	= 3,094	berechnet 3,1
„ 70,3°	„ „ „	= 3,065	
„ 84,9°	„ „ „	= 3,079	

Salpetersäure. Das zu den Versuchen dargestellte er Hydrat, welches über wasserleerem Kupfervitriol rectifi und warm mit trockner Kohlensäure behandelt war, ha dauernd eine schwach gelbliche Farbe, welche es du eine Spur Wasser verlor. Der Gehalt an Untersalpet säure schien unwägbar. Die Bestimmung der Dampfdic geschah in trockner Luft.

Es ergab sich bei 68,5° eine Dampfdichte = 2,2 (das Gas in den Kugeln farblos).

Es ergab sich bei 40,5° eine Dampfdichte = 2,3 (das Gas in den Kugeln gelblich).

Die Formel $\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ $\left(\frac{63}{2}\times 0{,}0691\right)$ verlangt 2,1766.

Bei solchen Substanzen, welche wie z. B. die Salpet säure beim Erhitzen theilweise Zersetzung erleiden,

dieses Verfahren besonders anwendbar und das Dumas'-sche sehr unzuverlässig.

Untersalpetersäure ist nach den Verf. ein Beispiel für den Gegensatz physikalischer und chemischer Eigenschaften in einer Verbindung. NO_4 ist chemisch 1 Aeq. Cl, physikalisch 2 Aeq. Cl äquivalent. Die dunkle Färbung beim Erhitzen führte auf die Vermuthung, dass die Untersalpetersäure eine Molekularveränderung erleide, und diese Vermuthung finden die Verf. in ihren Experimenten bestätigt. Sie behaupten, dass die eine bei hoher Temperatur existirende Verbindung NO_4 sei, die andere bei niedriger N_2O_8.

Bereitet wurde die Säure durch Destillation theils salpetersauren Bleioxyds, theils eines Gemisches aus Bleinitrat und chlorchromsaurem Kali.

Die Substanz war der Analyse zufolge rein und wurde von Wasser vollständig ohne Gasentwickelung absorbirt.

Die Bestimmung geschah in Stickstoffgas, da Luft bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser ihren Sauerstoff an die Untersalpetersäure abgiebt.

Bei 97,5° C. hatte die Säure eine Dampfdichte von 1,783.
„ 24,5° „ „ „ „ „ „ „ 2,52.
„ 11,3° „ „ „ „ „ „ „ 2,645.
„ 4,2° „ „ „ „ „ „ „ 2,588.

Die Formel NO_4 verlangt 1,5893.
„ „ N_2O_8 „ 3,1786.

Regnault giebt die Zahl 1,72.

Da die obigen Zahlen keiner der beiden theoretischen sehr nahe stehen, so nehmen die Verf. an, dass die beiden Modificationen NO_4 und N_2O_8 leicht in einander überzugehen geneigt sind. Bei 100° besteht das Gas wesentlich aus NO_4, bei gewöhnlichen Temperaturen hauptsächlich aus N_2O_8, bei intermediären ist es ein Gemisch aus beiden.

Würde man diese Annahme in Abrede stellen, so müsste man den Ausdehnungscoëfficient der Untersalpetersäure als sehr verschieden von dem anderer Gase statuiren, was sich nicht empfiehlt. (Sollte nicht theilweise Verdichtung die Anomalie erklärlicher machen? D. Red.)

Ammoniumoxydhydrat scheint bei 100° nicht zu existiren, vielmehr zerfällt es in Ammoniak *und* Wassergas. Es

wurde trocknes Ammoniak mit einer gewogenen kleine Menge Wassers bei 100° erhalten, und das gemessene Vo lum war so gross wie das des Ammoniaks und Wassers *im* Gemisch. Wäre Ammoniak mit dem Wasser verbunden, so müsste wohl Contraction eingetreten sein.

LIX.

Ueber die Oxydations- und Desoxydationserscheinungen, welche durch die alkalischen Superoxyde hervorgebracht werden.

Nachdem B. C. Brodie (*Proceed. Roy. Soc. XII, p.* 209) gezeigt hat, dass die Superoxyde der Alkalien oxydirender wie reducirender Wirkungen fähig sind, fährt er fort, die doppelte Function dieser Classe von Superoxyden auf die eigenthümlichen, katalytischen Zersetzungen, die sie erleiden, zu beziehen. Es wird gezeigt, dass die katalytische Zersetzung als eine Combination dieser beiden Wirkungen betrachtet werden kann, so dass gleichzeitig eine Oxydation und Reduction auftritt. So wird in einer alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd Manganoxydul zu Superoxyd oxydirt; in der sauren Lösung wird Mangansuperoxyd zu Oxydul reducirt, wie die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$MnO + HO_2 = HO + MnO_2.$$

$$MnO_2 + HO_2 = HO + MnO + 2O.$$

Das Resultat der durch das Mangansuperoxyd bewirkten katalytischen Zersetzung wird durch die folgende Gleichung, die durch Elimination aus den obigen entstanden ist, ausgedrückt: $2.HO_2 = 2.HO + O_2$.

Das Resultat ist also das nämliche, als ob das Mangansuperoxyd durch das alkalische Superoxyd abwechselnd reducirt und dann wieder oxydirt worden wäre.

Wir sind so im Stande, die katalytische Wirkung in die beiden sie constituirenden Zersetzungen zu zerlegen.

Dass in zahlreichen Fällen die katalytische Veränderung durch das Auftreten intermediärer Verbindungen, welche während der Wirkung abwechselnd gebildet und zerstört werden, bewerkstelligt wird, zeigt sich in mannigfachen Beispielen. So entsteht zum Beispiel, wenn man eine Lösung von Natriumhyperoxyd zu einem Ueberschuss einer Kupferoxydsalzlösung fügt, ein Niederschlag eines gelben Kupfersuperoxydes. Wenn andererseits einige Tropfen des Kupfersalzes zu einem Ueberschuss des alkalischen Superoxydes gesetzt werden, so wird der nämliche gelbe Körper gebildet; aber alles Superoxyd wird schliesslich zersetzt und nach der Zersetzung bleibt Kupferoxydhydrat zurück. Aehnliche Erscheinungen treten mit einer ammoniakalischen Lösung des Kupfersalzes ein. Wenn einige Tropfen dieser Lösung einer ammoniakalischen Lösung des Wasserstoffsuperoxydes zugefügt werden, wird die Lösung gelb und die katalytische Wirkung beginnt. Diese Wirkung kann bei verdünnten Lösungen mehrere Stunden dauern, und während dieser ganzen Zeit ist die gelbe Farbe permanent; wenn aber schliesslich das Superoxyd vollständig zersetzt ist, erscheint die blaue Farbe der ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösung von Neuem. Die ammoniakalische Lösung des Kupferoxyds zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff, ebenso wie Schwefelsäure den Alkohol in Aether und Wasser zersetzt. Aber in ersterem Fall giebt die Farbe der Lösung einen handgreiflichen Beweis von der Gegenwart der intermediären Verbindung, durch deren Wirksamkeit die katalytische Wirkung verursacht wird, und die zwar gebildet wird, aber aus dem Endresultat verrschwindet.

LX.
Ueber die Wirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Magnesiasalze.

Von

Edward Divers.

(Journ. of the Chem. Soc. Vol. XV, p. 196.)

In allen chemischen Werken, besonders analytischen findet man — ich glaube ohne Ausnahme — die Angabe dass kohlensaures Ammoniak Magnesiasalze nur sehr unvollkommen oder gar nicht fällt, und dass Ammoniaksalze im Ueberschuss gegenwärtig, diese Fällung vollkommen verhindern*). Der Zweck des gegenwärtigen Aufsatzes ist es, die sonderbare Unrichtigkeit dieser Angabe nachzuweisen und einige Nachweisungen über die Natur der Reaction und der sie begünstigenden Umstände zu geben.

Wenn verdünnte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und kohlensaurem Ammoniak so zusammengemischt werden, dass ein Ueberschuss an Ammoniaksalz besonders des kohlensauren Salzes vorhanden ist, so wird keine unmittelbare Wirkung erfolgen; wenn man aber die Mischung stehen lässt, so wird die Bildung eines körnigen krystallinischen Niederschlages stets in circa 10 Minuten stattfinden, wenn ein grosser Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak vorhanden ist, nach längerer Zeit dagegen, wenn der Ueberschuss geringer ist.

Etwas von dem Niederschlage lieferte, auf einem Filter zuerst mit verdünnter kohlensaurer Ammoniaklösung, dann mit ein wenig Wasser gewaschen, nach dem Glühen 15,86 p.C. Magnesia, als Mittel von 3 Experimenten (I = 15,80; II = 15,93; III = 15,84). Das Doppelcarbonat von Magnesia

---

*) Dass H. Rose schon auf die Fällung des kohlensauren Magnesiaammoniaks aufmerksam gemacht hat, ist dem Verf. bekannt; aber Graf Schaffgotsch's Trennungsmethode der Magnesia von der Alkalien (Pogg. Ann. CIV, 482) durch kohlensaures Ammoniak scheint ihm unbekannt geblieben zu sein. D. Red.

noniumoxyd, welches 15,87 p.C. Magnesia enthält,
angezeigt; seine Constitution ist bekanntlich:

$$\dot{M}g(\dot{N}H_4) 2.CO_2 + 4\dot{H}.$$

urden folgende Experimente gemacht, um die Um-
velche die Fällung dieses Salzes begünstigen, zu
n:

ösungen von schwefelsaurer Magnesia, die ein
Salz enthielten und Lösungen von käuflichem
ren Ammoniak und kaustischem Ammoniak, die
t wurden, dass sie möglichst ein Siebentheil neu-
bonat enthielten, wurden in verschiedenen Ver-
zusammengemischt. Dabei ergab sich, dass ein-
gnesiacarbonat gefällt wurde, wenn nicht gerade
ohlensaures Ammoniak auf 1 Aeq. schwefelsaure
vorhanden waren. Wenn eine solche Mischung
wurde, begann ein halb undurchsichtiger krystalli-
iederschlag nach einigen Minuten an den Wänden
ses sich zu bilden, und nahm rasch zu. Am
Tage gab die ammoniakalische Mutterlauge *keinen*
Niederschlag mit phosphorsaurem Natron, obwohl
cher allmählich erschien.

. Aeq. schwefelsaurer Magnesia erfordert theore-
eq. kohlensaures Ammoniak zu seiner Verwand-
oppelcarbonat.

ngen von schwefelsaurer Magnesia und kohlen-
mmoniak von der in I. angewandten Stärke wur-
erhältniss von 1 Aeq. der ersteren und 2 Aeq.
en zusammengemischt, nachdem zuvor einer dieser
in verschiedenen Verhältnissen Salmiaklösung,
z enthielt, zugesetzt war. Bei diesen Versuchen
unden, dass fast 1 Aeq. Chlorammonium auf 1 Aeq.
ure Magnesia erforderlich war, um die Fällung
Magnesiacarbonats zu verhindern. Nach ungefähr
begann der Niederschlag von Doppelcarbonat sich
, der im Vergleich zu dem bei Gegenwart von
sigem kohlensauren Ammoniumoxyd erscheinenden
samer bildete, ein durchsichtigeres Product gab
24stündigem Stehen weniger vollständig war,

denn phosphorsaures Natron gab sogleich einen deutlich Niederschlag mit der Mutterlauge. Wenn 4 Aeq. Salmi zu 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia hinzugefügt wurd waren die Resultate die nämlichen, und so bildete si immer ein Niederschlag in Gegenwart irgend einer Qua tität Ammoniaksalz, welche der gewöhnlichen Bedeutu nach überschüssig war.

III. Es wurde eine eben solche Mischung gemac wie in I., aber zu den 4 Aeq. kohlensauren Ammons wur noch 1 Aeq. Chlorammonium hinzugefügt. Das Result war das nämliche wie in I., mit der Ausnahme, dass die Fä lung der Magnesia als Doppelcarbonat noch vollständig zu sein schien, denn am nächsten Tage lieferte phospho saures Natron nur eine schwache Spur einer Fällung mi der Mutterlauge.

IV. Die nächsten Experimente hatten die Untersuchu der Wirkungen von Quantitäten kohlensauren Ammo zum Gegenstande, welche unzureichend sind, um sämm liche schwefelsaure Magnesia in Doppelcarbonat zu verwa deln. Das kohlensaure Ammoniak wurde einer Mischu von äquivalenten Theilen schwefelsaurer Magnesia und Sa miak zugesetzt. In diesen Fällen erschien erst am näc sten Tage oder noch später ein Niederschlag, aber er e schien schliesslich immer, selbst wenn nur eine solche Sp von Carbonat zugesetzt war, dass die Lösung nur ein schwachen ammoniakalischen Geruch hatte, wobei jedoc um die Verflüchtigung des Ammoniaks zu verhüten, d Gefäss verschlossen wurde.

V. Nachdem die Lösungen in dem Verhältniss v 1 Aeq. Magnesiasulphat, 2 Aeq. Salmiak und 4 Aeq. ko lensaurem Ammoniak gemischt waren, wurden Theile d Mischung genommen, bevor ein Niederschlag eingetret war, und so verdünnt, dass in 5 verschiedenen Versuch 1 Theil Magnesia in 1, 2, 3, 4, 5 tausend Theilen Wass bezüglich enthalten war. Bei keinem dieser Versuche bi deten sich nach Tage langem Stehen Niederschläge, gleic zeitig aber mit der Zurichtung dieser Lösungen wurde e Theil von jeder mit mehr kohlensaurer Ammoniaklösu *vermischt*, so dass sie stark ammoniakalisch war; und b

all diesen Versuchen trat innerhalb eines Zeitraums von 24 Stunden bis zu 3 oder 4 Tagen ein Niederschlag ein, und zwar geschah das nicht proportional ihrem Gehalt an Magnesia, sondern ihrem Gehalt an kohlensaurem Ammoniak, so dass die schwächste Lösung, welche jetzt weniger als $\frac{1}{1000}$ Magnesia enthielt, eine von denjenigen war, welche zuerst eine Fällung gaben, da sie zufällig etwas reichlicher mit kohlensaurem Ammoniak vermischt worden war, als die anderen.

VI. Die Löslichkeit des Doppelsalzes wurde für folgende Flüssigkeiten geprüft: Wasser und Lösungen von Salmiak, von kohlensaurem und zweifach-kohlensaurem Ammoniak.

1) In Wasser. — Guibourt giebt an, dass das Doppelcarbonat von Magnesia und Ammoniak in Wasser löslich ist. Buchholz andererseit sagt, dass es sich darin zersetzt in ein lösliches Doppelsalz, welches einen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak enthält, und in ein unlösliches, welches einen Ueberschuss von kohlensaurer Magnesia enthält.

Die Angabe von Buchholz scheint auf einem Irrthum zu beruhen, die von Guibourt muss als unvollständig angesehen werden, denn die Wirkung des Wassers ist folgende:

Wenn das Salz auf einem Filter mit Wasser behandelt wird, löst sich etwas davon auf und etwas zersetzt sich in seine constituirenden Carbonate, so dass das Filtrat Doppelcarbonat von Magnesia und Ammoniumoxyd sammt freiem kohlensauren Ammoniak enthält, während auf dem Filter (nach so lange fortgesetztem Auswaschen, bis Magnesia aufhört, sich im Filtrat zu zeigen — eine bald beendigte Operation) nur kohlensaure Magnesia zurückbleibt: denn mit fixem Alkali behandelt liefert es kein Ammoniak. Wenn aber das fein gepulverte Salz in kleinen Portionen auf einmal in einen Becher Wasser gethan und umgerührt wird, löst es sich bis zu einer gewissen Grenze vollkommen. Wenn indessen ein Ueberschuss des Salzes zugefügt wird, so wird es schnell durch das Wasser angegriffen, welches das kohlensaure Ammoniak auszieht und die kohlensaure Magnesia als eine compacte krystallinische Masse zurück-

lässt; und nicht nur dass diese Zersetzung stattfindet, sondern das freie so in die Lösung gebrachte kohlensaure Ammoniak scheint auch noch die Zersetzung des schon gelösten Doppelcarbonats anzuregen: denn sehr bald beginnt sich ein Niederschlag von krystallinischer kohlensaurer Magnesia zu bilden. (Diese secundäre Zersetzung kann auch statt auf Rechnung des kohlensauren Ammoniaks auf Rechnung der freien kohlensauren Magnesia kommen.) Wenn man aber, sobald das Wasser aufhört, mehr von dem Salz aufzulösen, von dem Ueberschuss abfiltrirt, geht eine ziemliche Quantität klarer Lösung durch, bevor die Zersetzung im Reste beginnt. Wenn man alsdann jede weitere Quantität des Filtrates verhindert, sich mit dem bereits gewonnenen zu vereinigen, wird die Lösung eine Weile klar bleiben, hernach aber sich in die verschiedenen Carbonate zersetzen. Verdünnung mit Wasser verzögert diese Zersetzung bedeutend.

Etwas von der filtrirten Lösung so vollständig gesättigt, als es ohne unmittelbar darauf erfolgende Zersetzung geschehen kann, wurde mit phosphorsaurem Natron gefällt, 113,66 Grm. enthielten 1,5975 Grm. von dem Doppelsalz. Ein Theil also löst sich in 71,15 Wasser. Die Lösung gab mit Ammoniak einen unmittelbar sich ausscheidenden gelatinösen Niederschlag (von Magnesia). Etwas von der nämlichen klaren Lösung wurde 24 Stunden stehen gelassen, der krystallinische Niederschlag welcher sich gebildet hatte, gesammelt, mit ein wenig Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet. Er entwickelte mit Kalilauge behandelt kein Ammoniak. Nach dem Glühen liessen 0,822 Grm. Substanz 0,244 Grm. Magnesia zurück, entsprechend 29,76 p.C. Das neutrale Magnesiacarbonat mit 3 Aeq. Krystallwasser enthält 29 p.C. Magnesia.

2) In Salmiaklösung. — Hierin löst sich das Doppelcarbonat reichlich genug, um ein sofortiges wiewohl schwaches Präcipitat mit phosphorsaurem Natron zu geben. Die Lösung hatte einen ammoniakalischen Geruch. *Kohlensaures Ammoniak verursachte in wenigen Minuten in der Lösung einen Niederschlag.*

3) In einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak scheint das Doppelsalz fast unlöslich zu sein. Die filtrirte Lösung gab mit phosphorsaurem Natron erst nach einigen Minuten einen schwachen Niederschlag.

Es scheint, dass das Doppelcarbonat auf irgend eine Weise bis zu einem geringen Grade durch Lösungen von kohlensaurem Ammoniak, selbst die stärksten, zersetzt wird; denn wenn das pulverisirte Salz sich abgesetzt hat, so bleibt für einige Zeit eine schwach milchige Trübung in der Flüssigkeit, ein Resultat, das bei Wasser und Salmiaklösung nicht eintritt.

Lösungen von zweifach-kohlensaurem Ammoniak wirken ganz ebenso wie die des einfach-kohlensauren Salzes.

4) In der Mutterlauge einer Lösung, aus der sich das Doppelsalz niedergeschlagen hatte, und welche noch kohlensaures Ammoniak und einen grossen Ueberschuss an Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak enthielt, war 1 Th. Magnesia in ungefähr 4660 Th. Lösung enthalten. Die Versuche in Rub. V. zeigen, dass die Ausfällung noch weit vollständiger gewesen wäre, wenn ein *grosser* Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak vorhanden gewesen wäre. Immer ist das Resultat erwähnenswerth, indem es eine neue Illustration von der unzureichenden Kraft eines Ammoniaksalzes liefert, die Fällung der Magnesia durch kohlensaures Ammoniak zu verhindern.

Aus obigen Experimenten scheint sich zu ergeben:

1) dass im Gegensatz zu den allgemeinen Angaben das kohlensaure Ammoniak Magnesiasalze bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniaksalzen *sehr wohl* niederschlägt;

2) dass der so gebildete Niederschlag ein Doppelsalz von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Ammoniak ist;

3) dass diess Salz bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich ist, aber nur sehr wenig in Lösungen von Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak, fast vollkommen unlöslich in kohlensaurem Ammoniak; und dass innerhalb gewisser weiter Grenzen das Doppelsalz in Ammoniaksalzen

besonders kohlensaurem Ammon, proportional der Stärke
der Flüssigkeit weniger löslich ist.

Ausser der analytischen Tragweite dieser Result
sind dieselben auch dadurch von Interesse, dass sie
eine wohlfeile und leichte Methode an die Hand geb
diess Doppelsalz von kohlensaurer Magnesia und kohl
saurem Ammon darzustellen, welches wie man glaubt, b
sonders nützliche medicinische Eigenschaften besitzt;
liefert auch leicht neutrale kohlensaure Magnesia entwe
durch Einwirkung von Wasser oder eine 100° C. ni
übersteigende Temperatur. Die Fällung dieses Doppelsal
kann möglicherweise dem Fabrikanten ein Mittel an
Hand geben, die Magnesia aus ihren Lösungen abzuschei

Das Doppelcarbonat von Zinkoxyd und Ammon
scheint sich nicht auf auf ähnliche Weise zu bilden.

LXI.

Ueber den Collyrit und ein natürliches Carbonat von Thonerde und Kalk.

Bei Hove in der Nähe von Brighton befindet sich
J. H. und G. Gladstone (Phil. Mag. (4.) XXIII, 461)
der oberen Kreide ein alter Steinbruch, der einige Ersch
nungen von mehr als gewöhnlichem Interesse darbiet
Unter diesen sind die Klüfte zu erwähnen, welche das L
ger durchsetzen und die Feuersteinlager durchbrechen,
zwar, dass dieselben nach allen Richtungen hin zertrümm
und an einigen Stellen fast zu Pulver zerkleinert erschein

Einige dieser Spalten sind mit einem Mineral angef
das weisser als die umgebende Kreide und vollkomm
verschieden von derselben sich längs den verworfenen Feu
steinlagern hinzieht und häufig die Trümmer einbettet.

Dieses sehr weisse Mineral tritt in abgerundeten Mass
auf, die leicht in Wasser zerfallen. Es ist sehr weic
leicht zerreiblich, von erdigem Bruch, geringem specifisch

wicht, porös und etwas hygroskopisch. Die äusseren eile sind häufig von Eisenoxyd roth gefärbt. Bei der mischen Prüfung ergab sich, dass das Mineral haupthlich aus wesserhaltigem Thonerdesilicat, vollkommen setzbar durch starke Salzsäure, bestehe. Ausserdem fand h ein wechselnder Betrag an Kohlensäure und Kalkerde. e Thonerde war frei von Phosphorsäure, ebenso von Belerde, welche letztere unlängst so häufig als Begleiter ser Erde gefunden worden ist. Beim starken Erhitzen b das Mineral sowohl das chemisch gebundene Wasser auch die Kohlensäure ab. Für die Analyse wurde es ngepulvert und über Schwefelsäure im Vacuo so lange hen gelassen, bis es von aller hygroskopischen Feuchtigit frei war. Die Bestimmung der verschiedenen Constinten wurde nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt.

Eine sehr weiche, rein aussehende Probe ergab folgende hlen:

Kieselsäure	14,49
Thonerde	47,44
Kohlensäure	0,79
Kalkerde	0,89
Wasser u. Verlust	36,39
	100,00

Kohlensäure und Kalkerde, die in nahezu äquivalenten rhältnissen vorhanden sind, kann man als chemisch mit ander verbunden annehmen; und da sie zusammen nur 8 p.C. bilden, kann man sie als Verunreinigung des onerdeminerals betrachten.

Wenn man sie ausschliesst, erhält man die unter Come I angegebenen Resultate. Die Columne II giebt die oretischen Verhältnisse, auf die Formel $\dddot{A}l_2\dddot{S}i + 9\dot{H}$ behnet.

Es ist unzweifelhaft, dass Kieselsäure und Thonerde in sem Verhältniss vorhanden sind; der Betrag Wasser ist ras geringer als 9 Aeq.

	I.	II.
Kieselsäure	14,74	14,14
Thonerde	48,25	48,02
Wasser	37,01	37,84
	100,00	100,00

Das Mineral stimmt, sowohl was seinen physika Charakter als auch seine chemische Zusammensetzu betrifft, mit dem unter dem Namen *Collyrit* beschri überein, welchem man die Formel $\ddot{A}l_2\dddot{S}i + 10\dot{H}$ g hat; die vorliegende Probe scheint aber reiner gewe sein und genauere Resultate gegeben zu haben, als (früheren Beobachtern analysirten.

Aber die Analyse von nicht zwei Proben gab die nämliche Zusammensetzung. Einige Sorten ent einen grösseren Betrag an kohlensaurem Kalk; so (ein Stück, welches beträchtlich härter war und mus Bruch besass, 5—6 pC. des Kalksalzes. Andere b einen weit geringeren Betrag an Kieselsäure; so g Stück, welches sehr leicht zu Pulver zerfiel und die fische Dichte von 1,99 besass, ungefähr folgende V nisse:

Kieselsäure	3,4
Thonerde	60,5
Kohlens. Kalk	0,6
Wasser u. Verlust	35,5
	100,0

Die merkwürdigsten Exemplare aber waren d einem anderen Theile des Steinbruches. Sie besass selben physikalischen Kennzeichen wie die schon be benen; aber die quantitave Analyse zeigte, dass si Kohlensäure enthielten als erforderlich war, um de zu sättigen, und dass ausser Thonerde sonst keine Basis gegenwärtig war. Da nun zweifach-kohlensaure in Wasser löslich ist und kohlensaure Thonerde als M species unbekannt ist, und sogar selten, wenn übe in den Laboratorien dargestellt worden ist, schien e schenswerth, nicht bei einer Analyse stehen zu b Eine Quantität einer Probe wurde daher abgewoge von jedem Bestandtheil mehrere Bestimmungen na schiedenen Methoden gemacht; die mittleren Resultate Bestimmungen sind in der 1. Columne der beigefügte gegeben. Eine andere Probe wurde gepulvert und Schwefelsäure im Vacuo einen ganzen Monat stehe lassen, wodurch sie keine Kohlensäure verlor, aber s

ıeinlich ein wenig von dem chemisch gebundenen Wasser; gab die Zahlen in Columne II. Andere Proben lieferten : Zahlen in Columne III und IV:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselsäure	6,22	5,87	5,41	5,30
Thonerde	41,04	39,58	36,32	40,51
Kohlensäure	10,91	14,77	18,15	14,14
Kalkerde	7,37	11,22	11,62	9,18
Wasser	33,16	28,56	29,16	30,87
Spuren u. Verlust	1,30			
	100,00	100,00	100,00	100,00

In allen 4 Fällen ist hier weit mehr Kohlensäure vorınden, als erforderlich ist, um den Kalk zu neutralisiren.) neutralisiren:

',37	Th. Kalkerde	5,79	Th. Kohlens.,	bleiben noch	5,12	C̈.
ı,22	" "	8,81	" "	" "	5,96	"
ı,62	" "	9,13	" "	" "	9,02	"
),18	" "	7,20	" "	" "	6,94	"

In keinem dieser Fälle ist der Betrag an Kohlensäure rösser, als derjenige, der erforderlich wäre, um zweifach :ohlensaures Salz zu bilden, aber in 3 Fällen erreicht er ıst diese Quantität. Man könnte daher den Kalk als in ır Form von Bicarbonat annehmen, oder es könnte kohlenure Thonerde sein oder ein Doppelsalz von kohlensaurer ıonerde und kohlensaurer Kalkerde, oder auch Collyrit, dem ein Theil Kieselsäure durch Kohlensäure ersetzt ist. ber jede dieser Annahmen hat ihre Schwierigkeiten. Zweich kohlensaurer Kalk in fester Form ist unbekannt, jedoch : es denkbar, dass Thonerde vermöge ihrer merkwürdigen raft, andere Substanzen aus ihren Lösungen zu fixiren, eranlassung gegeben hätte, dass ein solch festes Bicarbonat Verbindung mit ihr existiren kann. Für die Existenz gend einer Verbindung der Kohlensäure mit Thonerde ıben wir bis jetzt noch keinen Beweis und zwar weder r die Existenz eines solchen als Mineral noch eines Proıcts aus dem Laboratorium*). Ein Doppelsalz von kohnsaurer Thonerde und kohlensaurer Kalkerde ist rein Hypo-

*) Die Verf. scheinen die Angabe von Langlois und Walace . dies. Journ. LXXVI, 310.) nicht zu *kennen*, D. Red.

these. Eine theilweise Substitution von Kohlensäure
Kieselsäure ist mit Gewissheit in der mineralogischen Che
nicht festgestellt; und obwohl die Resultate der Analy
wie sie für die erste und zweite Probe angeführt sind,
gut mit letzterem Gesichtspunkte übereinstimmen würd
so zeigen doch die dritte und vierte Probe zu viel Ki
säure, wofern man nicht annimmt, dass sie Derivate
Collyrits sind, der reicher an Kieselsäure ist als die bi
geprüften Sorten.

Wenn wir für die obigen Analysen den Kalk und
Kohlensäure als vollkommen mit einander verbunden
sehen, und sie als zufällig bei Seite setzen, so wird
Rest sehr nahe die nämliche Zusammensetzung in
4 Proben haben, und diese Zusammensetzung ist die
früheren Probe, weniger der Hälfte ihrer Kieselsäure
$\ddot{A}l_4\dot{S}i + 20\dot{H}$.

	I.	II.	III.	IV.	Theorie.
Kieselsäure	7,8	8,0	7,8	7,3	7,7
Thonerde	51,0	53,0	51,1	52,4	51,5
Wasser	41,2	39,0	41,1	40,3	40,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Um jedoch womöglich die Frage von dem Uebers
der Kohlensäure zu lösen, wurde ein Theil der 4. P
fein gepulvert, in Wasser zertheilt und einem Strom
lensäuregas ausgesetzt; das Gas löste ein wenig k
sauren Kalk auf, welcher niedergeschlagen und dessen
trag zu 0,8 p.C. gefunden wurde. Es schien unmög
noch irgend mehr aufzulösen, und diess führte zu
Schlusse, dass der Betrag an kohlensaurem Kalk, der
solcher im Mineral existirt, nur eine Spur beträgt, und
Rest in irgend einer Verbindungsform mit Thonerde v
handen ist. Das gepulverte Mineral, auf welches sehr
Kohlensäure gewirkt hatte, wurde hierauf analysirt und
funden, dass es fast seinen ganzen ursprünglichen G
an Kalkerde und Kohlensäure enthielt.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung stellte
heraus, dass eine analoge Verbindung künstlich darzust
war, und man erhielt einmal ein Doppelsalz von koh
saurer Kalkerde und kohlensaurer Thonerde, in dem
Verhältniss der Kohlensäure zur Kalkerde wie 3 : 1 w

weder Wasser noch Kohlensäure; aber wenn es
hitzt wird, obwohl noch nicht einmal bis zu be-
Rothgluth, lässt es nicht nur das Wasser und
rschuss von Kohlensäure, sondern auch einen Theil
nigen Kohlensäure entweichen, welche erforderlich
en Kalk zu neutralisiren und wenn es in einem
Schmelztiegel bis zu dunkler Rothgluth erhitzt
entweicht fast alle Kohlensäure; doch bleibt ein
rück, die nicht ausgetrieben werden kann, selbst
Temperatur noch sehr erheblich gesteigert wird.
nte angenommen werden, dass einfach kohlensaure
oder ein kohlensäurehaltiger Collyrit bei geringer
setzt würde, oder dass zweifach kohlensaurer Kalk
hem Carbonat zurückgeführt würde; aber die
ertreibung der zurückbleibenden Kohlensäure ist
r von diesen Annahmen sonderlich vereinbar und
her auf ein Doppelcarbonat hinzudeuten, welches
Kohlensäure leichter, als es kohlensaurer Kalk thut
Die geringe Quantität von unzersetzbarem kohlen-
alk, der zurückbleibt, kann entweder als solcher
ich existirt oder sich während der Zerstörung des
lzes gebildet haben.

ässt sich daher diess Mineral als Collyrit betrachten,
t mit einem wechselnden Betrag eines wasserhalti-

Allophan ist auch ein wasserhaltiges Thonerdesilicat, u
man trifft es in einer Kreidegrube bei Charlton, auch
der obern Kreide und unter Umständen, die fast identis
sind mit denjenigen, unter denen sich der Collyrit bei Ho
findet.

In Diek's Analyse dieses Minerals und den Analys
4 verschiedener Proben von Northcote wurde immer me
Kohlensäure gefunden, als zur Neutralisation des Kalk
erforderlich ist. In keinem von diesen Fällen indessen
trug die überschüssige Kohlensäure mehr als 1,31 p.C.,
Northcote schlug keine andere Annahme vor, als
die Kohlensäure als Bicarbonat vorhanden sei. Nach Churc
Mittheilungen ist der Allophan in dem Steinbruch bei Ch
ton, von einer Substanz begleitet, die dem Collyrit äh
sollte. Die zwei folgenden Analysen wurden von Pro
jener Substanz gemacht, die etwas verschiedene physik
sche Eigenschaften besassen.

Die erste Probe war compacter und glasiger in ih
Bruch, als die von Hove, auch nicht so vollkommen we
sie ähnelte weit mehr den Proben von Collyrit aus
Britischen Museum. Die Analyse der Probe ergab, das
ein in Säuren lösliches Thonerdesilicat mit ein wenig ko
saurem Kalk war. Ein Antheil, welcher fein gepulv
Tage über Schwefelsäure gestanden hatte, verlor 7,1
Wasser, als er auf 100° C. erwärmt wurde.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure	16,58
Thonerde	44,51
Wasser (vertrieben über 100° C. nebst etwas Kohlensäure)	34,17
Kalkerde und Verlust	4,74
	100,00

Diese Analyse zeigt ein etwas grösseres Verhält
von Kieselsäure zur Thonerde an, als irgend eine der
heren und deutet darauf hin, dass das Mineral zwisch
dem Allophan und Collyrit steht, sowohl was die chemisch
Zusammensetzung, als auch was die physikalischen Eige
schaften anbetrifft. Die Kohlensäure schien im Verhältni
zum Kalk nicht im Ueberschuss vorhanden.

Die zweite Probe war sehr weiss und weich: nach dem rocknen im Vacuo gab sie beim Erwärmen auf 100° C. ein Wasser ab. Sie löste sich leicht in Salzsäure unter ildung gelatinöser Kieselsäure.

Die Resultate der Analyse waren:

Kieselsäure	4,31
Thonerde	59,08
Wasser	35,03
Kohlens. Kalk u. Verlust	1,58
	100,00

Diese Probe ist also fast identisch mit einer der Proben on Hove.

Diese wasserhaltigen Thonerdesilicate, von denen viele iter den Namen Allophan und Collyrit analysirt und beschrieben worden sind, scheinen zusammen eine Reihe zu ilden, in welcher die Kieselsäure in ihrem proportionalen etrag sehr wechselt. Sie können betrachtet werden als in wasserhaltiges Silicat von bestimmter Zusammensetzung erbunden mit unbestimmten Antheilen des natürlichen Thonerdehydrats $\dddot{Al}\dot{H}_3$, sogen. Gibbsits. Es fragt sich nun, welches ist dieses bestimmte Silicat? Collyrit $\dddot{Al}_2\ddot{Si}+9\dot{H}$ rärde $+6.(\dddot{Al}\dot{H}_3)$ Zahlen geben, die mit denen der zuletzt rwähnten Analyse fast identisch sind. Aber der Collyrit elbst kann als Allophan + einige Aequivalente Thonerdeydrat betrachtet werden und Northcote sieht den Allohan als ein höheres Silicat an, verbunden mit verschiedeen Proportionen des Hydrats. Alle diese Formeln könnten ach nach Odlings Methode als Orthosilicat + mehr oder weniger Thonerdehydrat + mehr oder weniger Wasser ausedrückt werden. Aber nicht eine dieser Formulirungsweisen scheint einen so überwiegenden Vorzug zu besitzen, ass sie die Ueberzeugung von der wahren Zusammenetzung des Minerals in seinen verschiedenen Phasen gerührte.

LXII.
Analysen käuflichen Kupfers.

Der bedeutende Einfluss, den die Anwesenheit selb kleiner Mengen fremder Metalle auf die physikalischen Eige schaften des Kupfers ausübt, hat F. A. Abel und F Field veranlasst, genaue Analysen verschiedener käuflich Kupfersorten anzustellen (*Chem. Soc. Quart. Journ. XIV*, 290)

Es ist bekannt, dass ausnehmend geringe Quantität Arsen, Antimon und Wismuth nach den gewöhnlichen a lytischen Methoden in grossen Mengen Kupfers nicht abg schieden werden können und die Verf. haben daher ande Methoden aufgesucht, unter denen folgende als die zuve lässigsten sich ausgewiesen haben.

1) Die Lösung des Kupfers in Salpetersäure wird i etwa $\frac{1}{20}$ des Gewichts vom Metall an salpetersaurer Bl lösung, dann mit Ueberschuss von Ammoniak und kohl saurem Ammoniak versetzt. Der hierbei entstehende N derschlag von Bleioxyd in Verbindung mit Kohlensäure, A sensäure und Antimonsäure und von Wismuthoxyd wi nach gehörigem Auswaschen mit concentrirter Oxalsäu lösung digerirt, wodurch Antimon und Arsen in Lösu gehen. Das Filtrat von den Oxalaten des Bleies und W muths wird mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwass stoff behandelt, wobei Spuren von Schwefelkupfer sich a scheiden, die man abfiltrirt und die mit Wasser verdün Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und einige Stund bei 60—90° C. erhalten. Die ausgewaschenen Sulfide d Arsens und Antimons löst man in starkem Königswass übersättigt mit Ammoniak, fällt die Arsensäure durch Ma nesiasalz und im Filtrat nach Ansäuerung das Antim vermittelst Schwefelwasserstoffs.

2) Wenn Blei und Wismuth bestimmt werden solle versetzt man die salpetersaure Lösung mit phosphorsaure Natron und überschüssigem Ammoniak, wäscht den Niede schlag mit ammoniakalischem Wasser aus, löst ihn wied in Salzsäure und fällt die zuvor ammoniakalisch gemacht

lung mit kohlensaurem Natron und Wiederauflösen
chüssiger Essigsäure durch etwas zweifach chrom-
ali. Ist das Kupfer eisenhaltig, so wird es auch
muthoxyd und diese beiden scheidet man nach be-
Methoden.

ecte Versuche lehrten, dass in 100 Theilen Kupfer
nz genau 0,05 Theile Arsen und ebensoviel Antimon
bar seien.

die qualitative Entdeckung sehr kleiner Mengen
is empfehlen die Verf. folgendes sehr empfindliches
n, welches Blei neben Wismuth anzeigt. Man ver-
nächst wie in 1. angegeben mit der Abscheidung
iederschlags, wäscht diesen mit ammoniakalischem
völlig aus und löst ihn in warmer Essigsäure. Zu
ösung wird eine beträchtliche Menge Jodkaliumlösung
und sie so lange erhitzt, bis der Niederschlag er-
Dieser ist, wenn Wismuth anwesend ist, nicht mehr
), sondern rothbraun, carmoisin oder orangefarbig.
ist sehr löslich in den essigsauren Alkalien, wird
rch einen Ueberschuss von Jodkalium ausgefällt.

s der Untersuchung sehr vieler Kupfersorten, die in
iender Tabelle verzeichnet sind, ergiebt sich, dass
s Arsen und Silber, sehr häufig Wismuth (nament-

Kupfersorte.	Ag.	As.	Sb.	Bi.	Pb.	Sn.
Barren- und Blasen-Kupfer.						
Chile. Barren No. 1.	In allen Proben vorhanden, aber nicht bestimmt.	Spur		Spur		
2.		Spur				
3.		Spur		Spur		
4.		0,10		Spur		
5.		Spur	Spur	Spur		
6.		Spur		Spur		
7.		Spur		Spur		
8.		Spur		Spur		
9.		Spur		Spur		
10.		Spur	Spur	Spur		
11.		Spur				
12.		0,02	Spur			
13.		0,04	Spur			
14.		0,07	0,50	Spur		
15.						
16.		0,40	Spur	Spur		
17.		0,45				
18.		Spur				
19.		0,50	0,20			
20.			Spur	Spur		
21.			Spur	Spur		
22.				Spur		
23.		Spur		Spur		
24.		Spur		Spur		
25.		Spur		Spur		
26.		Spur		Spur		
27.		Spur		Spur		
28.		0,03	Spur	Spur		
29.						
Metzuhklan Kupfer		Spur		Spur		
Neumexikanisches K.						
Spanisches No. 1.		3,31	0,70			
2.		2,49		Spur		
3.		2,15		0,04	Spur	
4.		1,18			Spur	
5.	In allen Proben vorhanden, aber nicht bestimmt.	1,20		Spur		
6.		0,90				
7.		0,30				
8.		0,25		Spur		
Schwedisches No. 1.		0,25	0,20			
2.			Spur			
Manilla-Platte		1,24	0,65	0,05		
Buenos-Ayres		0,31	0,17	0,10		
Australisches (Sydney)						
„						
Raffinirtes Kupfer						
Chile (ital. Gesellsch.)						
„ No. 2 u. 3.			0,04..0,03			
Spanisches		Spur				
No. 2.		0,63				

pfersorte.	Ag.	As.	Sb.	Bi.	Pb.	Sn.	Fe.
ches No. 1.	Ueberall vorh. aber nicht bestimmt.			Spur			
2.							Spur
Rosettenk.				Spur			Spur
nes (C. C. N. D.)		0,11		Spur			
No. 2.							0,30
ches		0,36	0,22	Spur			Spur
Rosetten		0,06	0,12				
(Burra Burra)		0,02					Spur
(Kapunda)		0,01					Spur
ern See	0,07	0,01					Spur
. (Altenfjord)	Spur						Spur
merikanisches	0,22						Spur
No. 2.	0,06						Spur
3.	Spur						Spur
nes Ziegelk.	Spur	0,07	Spur	0,02			Spur
beste Auswahl							
No. 1.	0,03	0,03		0,05			Spur
2.	0,02	0,04		0,04			Spur
3.	0,02	0,01		0,05			Spur
4.	0,03	0,04		0,04			Spur
5	0,02	0,12	0,02	0,05			Spur
6.	0,04	0,15	0,05	0,05			Spur
7.	0,03	0,14	0,02	0,04			Spur
8.	Spur	0,13	0,07	Spur			Spur
9.	Spur	Spur	Spur	Spur			Spur
10.	0,03	0,14	0,05	0,05			Spur
11.	0,07	0,31	Spur	0,17			Spur
12.	0,05	0,15	Spur	0,12			Spur
13.	0,05	0,12	Spur	0,13			Spur
14.	0,05	0,14	Spur	0,12			Spur
15.	0,06	0,10		0,12			Spur
16.	0,02	0,04	0,02	Spur			Spur
17.	0,03	0,06		0,04			Spur
n- u. Bolzen-Kupfer.							
No. 1.	0,07	Spur	Spur	0,13	0,07		Spur
2.	0,05	0,08	0,02	0,09	0,15		Spur
3.	0,07	0,12	Spur	0,06	0,08		Spur
4.	0,02	0,14		0,04	0,05		Spur
5.	0,05	0,09		0,13	0,25		Spur
6.	0,06	0,10	0,01	0,18	0,18		Spur
7.	0,03	0,10	Spur	0,10	0,40		Spur
8.	0,05	0,06	Spur	Spur	0,15		Spur
9.	0,03	0,12	Spur	0,05	0,38		
No. 1.	Spur	0,07		0,02	0,13	Spur	Spur
2.	Spur	0,01		0,02	0,22	Spur	Spur
Münzen.							
m. v. Georg III.	vorhand. aber n. best.	0,12	Spur	Spur		Spur	Spur
Georg IV.		0,09	Spur	Spur		Spur	Spur
Wilh. IV.		0,04		Spur		Spur	Spur

Kupfersorte.	Ag.	As.	Sb.	Bi.	Pb.	Sn.
Neue Bronzemünze	vorhanden aber nicht bestimmt.	Spur		Spur		nicht bestimmt
Spanische von 1856		0,30		Spur		Spur
Chilenische von 1858		Spur		Spur		Spur
Verein.-Staaten v. 1849		Spur		Spur		Spur
Chinesische Münze		Spur		0,04		Spur
Alte italien. „		Spur				Spur
Baktrisch. M. (181 B.-C.)				Spur		
Holländische Münze				Spur		0,17
Dünn ausgewalztes Bandkupfer				0,03		

Ueber die Anwesenheit des Wismuths in Kupfererzen

hat F. Field (*Quart. Journ. Chem. Soc. XIV*, 304) in I
des häufigen Vorkommens des Wismuths in käufli
Kupfer (s. vorstehenden Aufsatz) Untersuchungen ange
und das Resultat erhalten, dass in allen schwefelhal
Kupfererzen mit wenigen Ausnahmen das Wismuth
fehlt, dass es dagegen nirgends in den sauerstoffhal
Verbindungen (Libethenit, Tagillit, Dioptas, Chrys
Oxyden und Carbonaten), auch nicht im metallischen K
von Chile sich findet.

Der Verf. fand es in den Erzen Chiles aus 6 M
des Districts Coquimbo, 2 Minen des Districts Hu
4 Minen des Districts Copiapo, aus Takua (Peru),
4 Minen Mexicos, aus 4 Minen Cubas, aus West-Ca
N.-Carolina, Irland, Anglesea, in 13 Proben aus Corn
Gruben, aus Devonshire, Frankreich, drei spanischen
ben, aus der Türkei, Afrika und Australien. (Die N
der Gruben sind im Original angeführt.) Ausnahmen
den Schwefelverbindungen machen der Kupferkies vor
quimbo $\dot{Cu}\overset{'''}{Fe}$, einige andere, der Guaycanit und die
nide Domeykit und Algodonit.

In einigen Kupfermineralien von Copiapo fand J. A
Dreifach-Schwefelwismuth.

›iner besonderen Schrift, welche den Titel führt:
tence d'un nouveau metal, le thallium, par M. Lamy,
· *à la faculté des sciences de Lille. Lille* 1862", hat
:. das Thallium und die Geschichte seiner Ent-
ausführlich beschrieben. Wir geben in Folgendem
ırzen Auszug der Schrift zur Vervollständigung
er in diesem Journal, Bd. LXXXVI, p. 250 und
XXVIII, p. 172, mitgetheilten Resultate.

März 1861 kündigte der englische Chemiker
›s in den *Chemical News* an, dass ein Selenschlamm
rze bei der Prüfung mittelst des Spectralapparates
charakteristische grüne Linie gezeigt, und ihn auf die
eines neuen Elementes geführt habe, welches nach
eactionen wahrscheinlich der Gruppe des Schwefels
›. In einer zweiten Notiz vom 18. Mai schlug
›s vorläufig den Namen Thallium für das neue
vor. Er hatte dasselbe in beträchtlicher Menge
ı Schwefel von Lipari gefunden; endlich gab er
e der Operationen an, durch welche er das neue
aus seinen Verbindungen abgeschieden zu haben
Man erhielt dabei eine alkalische Lösung, die
rch Schwefelwasserstoff fällt. Dieser Niederschlag,

er das neue Metall abzuscheiden, und der Kaiserl. Ges
schaft der Wissenschaften etc. zu Lille am 16. Mai 1
vorzulegen, und zwar nicht in Gestalt eines schwarz
Pulvers, dem Selen oder Tellur ähnlich, sondern dicht u
mit allen Eigenschaften eines wirklichen Metalls*).

Physikalische Eigenschaften. Das Thallium nähert si
hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften dem Bl
Auf dem frischen Schnitte lebhaft glänzend, erscheint
gelb, wenn es gegen einen harten Körper gerieben wi
Diese Färbung rührt von einer Oxydation her, denn d
mittelst der elektrischen Säule aus einer wässrigen Lösu
dargestellte, oder das im Wasserstoffstrom geschmolze
Metall ist weiss mit einem Stiche ins Bläulichgraue, w
cher an das Aluminium erinnert.

Das Thallium ist sehr weich, von geringer Zähigk
aber sehr hämmerbar. Es lässt sich leicht, ohne zu reiss
zu dünnen nur einige Tausendtel Millimeter starken Blech
auswalzen. Es wird vom Nagel geritzt und lässt sich lei
mit dem Messer schneiden. Es färbt auf Papier ab u
hinterlässt Züge mit gelblichem Reflex. Seine Dichte
11,862, seine specifische Wärme 0,0325**). Es schmilzt l
290° und verflüchtigt sich erst beim Hellrothglühen. I
durch Schmelzung erhaltenen Barren besitzen krystallinis

*) In Bezug auf die von Herrn Crookes in Anspruch gen
mene Priorität der Entdeckung giebt Herr Lamy an, dass er n
der erwähnten Mittheilung, über welche ein officieller Bericht
gegeben ist, und zwar am 6. Juni, nach London gegangen sei,
das auf der dortigen Ausstellung befindliche Thallium zu sehen.
habe einen Barren seines Thallium, ungefähr 10 Grm. schwer, n
genommen, und diesen vielen wissenschaftlichen Notabilitäten, ins
sondere den Herren Prof. Hofmann und Balard auch He
Crookes gezeigt. Das von Herrn Crookes ausgestellte Thalli
sei ein schwarzes Pulver gewesen, und Niemand habe gewusst, d
das Thallium ein Metall sei, ja man habe an seiner Eigenthümlich
gezweifelt. Erst nach der Abreise des Herrn Lamy von Lon
veröffentlichte Herr Crookes eine vorläufige Untersuchung über
Thallium, in welcher er zum ersten Male angab, dass es ein Me
sei, und die physikalischen Eigenschaften desselben beschrieb.

**) Regnault (*Compt. rend. t. LV, p. 887*) hat die spec. Wärme
0,0335 bestimmt. D. Red

Textur, die an der Oberfläche sichtbar wird, wenn man die Barren in Wasser legt, um das sie bedeckende Oxydhäutchen zu entfernen. Dieselbe giebt sich auch durch das Geschrei des Metalls beim Biegen zu erkennen. Das Thallium sowohl als seine Verbindungen sind diamagnetisch. Es gehört zu den Metallen, welche schlechte Leiter der Wärme und der Elektricität sind. Die ausgezeichnetste physikalische Eigenschaft des Thallium ist die, dass es der nichtleuchtenden Gasflamme eine intensive grüne Färbung giebt, und dass das Spectrum dieser Flamme eine einfache grüne Linie zeigt, so scharf als die gelbe Doppellinie des Natrium und die rothe des Lithium. Diese Linie bleibt einfach auch bei Anwendung eines Spectroskops mit 4 Prismen, welches die gelbe Linie leicht zerlegt. Sie kann mit grösster Leichtigkeit durch das Sonnenlicht umgekehrt werden. An der Mikrometerscala meines Apparats fällt sie auf die Zahlen 120—121, wenn Natrium auf 100 gestellt ist*). Sie entspricht nach Bestimmungen, welche die Herren Bunsen und Kirchhoff ausgeführt haben, der Zahl 1442,6 auf der von Kirchhoff gegebenen Abbildung des Sonnenspectrums. Sie coincidirt aber mit keiner der Frauenhofer'schen Linien, so dass die Sonnenatmosphäre kein Thallium zu enthalten scheint. Ein $\frac{60}{1000000}$ Grm. Thallium in einer Verbindung kann mittelst der Spectralanalyse nach meiner Schätzung noch wahrgenommen werden.

Chemische Eigenschaften. Das Thallium läuft an der Luft und überzieht sich mit einem Oxydhäutchen, welches allmählich schwärzlichgrau wird und die weitere Veränderung des Metalls hindert. In einem offenen Gefässe auf 200° erhitzt wird es schneller braun, aber in Wasser getaucht nimmt es sofort seinen Metallglanz wieder an und zeigt ein Moiré, welches die krystallinische Structur beweist.

*) Bei Anwendung des Steinheil'schen Spectroskops mit Salomon'scher Scala fällt die Thalliumlinie auf die Zahl 115. Ueber die Mittel, die Spectroskope unter einander vergleichbar zu machen, werd eines der nächsten Hefte dieses Journals eine ausführliche Abhandlung bringen. Erdmann.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Thallium anders als Blei. Es schmilzt schnell und oxydirt sich unter Verbreitung eines wenig riechenden bisweilen weisslichen mit röthlichen und violetten Nuancen gemischten Rauches. Es fährt nach dem Erhitzen noch lange zu rauchen fort.

In Sauerstoffgas brennt es über 300° mit lebhaftem Glanze. Man kann den Versuch so ausführen, dass man ein Kügelchen des Metalls auf eine rothglühende Kapelle bringt und diese in Sauerstoff taucht, oder so, dass man einen Sauerstoffstrom auf Thallium leitet, das man in einem Glasballon über der Lampe geschmolzen hat.

Chlor greift das Thallium bei der gewöhnlichen Temperatur langsam, über 300° aber rasch an. Wenn reichlich Gas vorhanden ist, kann das geschmolzene Metall darin glühend werden, es entsteht dann ein gelbliches flüssiges Product, welches beim Erkalten zu einer blassgelben Masse erstarrt.

Jod, Brom, Schwefel und Phosphor vereinigen sich mit dem Thallium ebenfalls unter Wärmeentwickelung, aber ohne Licht, und bilden dabei Producte, welche den entsprechenden Bleiverbindungen gleichen.

Das Selen bildet mit dem Thallium ein Seleniuret aus gleichen Aequivalenten, das sehr schmelzbar und von schwärzlichgrauer Farbe ist. Mit den Metallen bildet das Thallium Legirungen, so mit Zink, Blei, Antimon, Zinn, Kupfer, Silber und Platin.

Das Wasser wird vom Thallium bei der Siedhitze nicht zersetzt, es erhält ihm nur seinen Glanz oder giebt ihm denselben wieder wegen der Löslichkeit seines Oxydes; unter Mitwirkung einer Säure aber wird das Wasser leicht davon zersetzt. Indessen erfolgt die Wirkung der Schwefelsäure und Salzsäure im verdünnten Zustande nur langsam, während sie lebhaft wird, wenn die Säuren concentrirt sind, insbesondere in der Wärme. Salzsäure greift das Thallium selbst in der Siedhitze nur schwierig an.

Die wässrigen Lösungen der Thalliumsalze werden von den Alkalien und deren kohlensauren Salzen, so wie von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, wenn sie verdünnt oder sauer sind, nicht gefällt, wonach Crookes'

Angabe, dass das Cyanthallium und das Ferrocyanür unlöslich sein sollen, zu berichtigen ist. Chlorwasserstoffsäure giebt mit denselben einen weissen Niederschlag von wenig löslichem Chlorür; Jodkalium und Platinchlorür geben ersteres ein gelbes Jodür, letzteres ein Doppelsalz, welche beide noch unlöslicher sind, chromsaures Kali erzeugt ein gelbes Chromat, das sich kaum in überschüssigem Alkali löst. Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung auf die sauren Lösungen; aus den neutralen fällt es einen Theil des Thalliums als schwarzgraues Sulfuret, das sich an der Luft verändert; wenn sie alkalisch sind, wirkt es wie Schwefelwasserstoff-Ammoniak und fällt alles Thallium in Gestalt eines voluminösen sich leicht zusammenballenden schwarzen Sulfurets, das im Ueberschuss von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich ist.

Zink reducirt das Thallium aus seinen Lösungen, insbesondere aus der schwefelsauren, in glänzenden bisweilen verästelten Blättchen. Zinn und Eisen fällen es unter gleichen Umständen nicht.

Thalliumoxyde. Das Thallium bildet mindestens zwei Oxyde.

Protoxyd, TlO. Dieses Oxyd ist sehr merkwürdig wegen der verschiedenen Formen, unter welchen es sich darstellt, und der Umwandlungen, die es erleiden kann. Es ist löslich in Wasser, seine Lösung ist farblos, sie hat eine starke alkalische Reaction und schmeckt und riecht ähnlich wie Kali. Es ist ferner, ebenso wie Kali, löslich in Alkohol, und schlägt wie dieses die unlöslichen Basen aus ihren Salzen nieder, z. B. Kupferoxyd, Zinkoxyd, Thonerde und Talkerde; endlich absorbirt es, wenn auch weniger energisch als Kali, die Kohlensäure der Luft, und bildet damit ein in Wasser lösliches in Alkohol unlösliches Carbonat. Im festen Zustande ist es gelblichweiss oder rothschwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht, zuweilen in langen prismatischen Nadeln krystallisirt und über 300° schmelzbar zu einem gelblichbraunen Liquidum, das beim Erkalten zu einem gelben fest am Glase oder am Porcellan haftenden Ueberzuge erstarrt. Es greift nämlich das Oxyd Glas und Porcellan an und nimmt Kieselsäure daraus auf,

wesshalb es nicht lange und stark in Gefässen von Porcellan und Glas erhitzt werden darf.

Man erhält das Oxyd, indem man aus schwefelsaurem Thallium die Schwefelsäure mit Baryt ausfällt. Wenn man die farblose Lösung an der Luft abdampft, so wird sie kaustisch und schwärzt sich zum Theil an den überhitzten Rändern der Schale; zugleich zieht sie aber auch Kohlensäure an, und bei einem gewissen Grade erhält man, nach dem Abkühlen, ein Gemenge von schwarzem Oxyd, von weissgrauem Carbonat und gelbem Oxyd, die alle drei krystallisirbar sind.

Dampft man aber die Lösung zuerst in einer Retorte über freiem Feuer und zuletzt im Vacuo über Schwefelsäure ab, so krystallisirt das Oxyd mit gelblicher Farbe, mit der Zeit bilden sich lange Nadeln, die sich in dem Maasse als die Abdampfung fortschreitet, braun färben.

Beendet man den Versuch, wenn eine schwärzliche Kruste die Oberfläche bedeckt, so findet man, dass die Krystalle, wo sie auf dem Boden aufliegen, gelb sind, so dass das Ganze schwarz und gelb gestreift erscheint.

Diese Erscheinungen erklären sich daraus, dass das feste Oxyd gelblichweiss ist, dass es aber durch Entwässerung, die im luftleeren Raum sogar bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, unter Beibehaltung der Form rothschwarz wird. Dampft man eine Lösung des Oxydes in einer Porcellanschale ein, die mit einer Glasplatte bedeckt ist, entfernt die Platte und bläst den Wasserdampf weg, so werden die Wände der Schale plötzlich schwarz, beim Wiederauflegen der Platte verschwindet das Schwarz wieder, und man kann beliebig oft den Wechsel zwischen Gelb und Schwarz hervorrufen.

Concentrirt man eine Lösung des Oxydes in einem Ballon mit ausgezogenem Halse, und schmilzt diesen während des Siedens ab, so ist das Oxyd, welches sich an den Wandungen absetzt und beim Erkalten krystallisirt, gegen die Einwirkung der Luft geschützt. Es bleibt dabei in der mit Feuchtigkeit gesättigten Luft gelblich und wasserhaltig. Kehrt man aber den Ballon um, so dass die Flüssigkeit in *den Hals* gelangt, und erhitzt einen Theil des gelblichen

überzuges gelinde, so dass die Sättigung mit Wasser an
eser Stelle zerstört wird, so wird die gelbe Substanz
wässer, indem sie austrocknet und dann plötzlich schwarz.
ntfernt man vom Feuer, so wird sie entweder langsam
ieder gelb, indem sie Feuchtigkeit absorbirt, oder plötz-
ch, wenn man die Flüssigkeit darauf laufen lässt. Man
an diesen Versuch mehrmals wiederholen. Oeffnet man
er den Ballon unter frisch ausgekochtem Wasser, so
st sich das gelbe Oxyd zu einer farblosen Flüssigkeit
f, welche der ursprünglichen ganz gleich ist, wobei aber
i Theil unlöslich bleibt, der sich nur in Säuren löst.

Die Schwarzfärbung des Oxydes rührt aber nicht immer
n einer Entwässerung her. Es hat dasselbe vielmehr eine
eigung Sauerstoff aufzunehmen und in ein höheres Oxyd
erzugehen, wobei es schwarz wird.

Thalliumalkohol. Erhitzt man absoluten Alkohol mit
otoxyd, das im luftleeren Raum getrocknet worden ist,
o entsteht eine klare Lösung. Dampft man diese im
Wasserbade ab, so bemerkt man gegen Ende der Opera-
tion, dass die Flüssigkeit sich nicht mehr vermindert, und
dass sie sich nach dem Erkalten nicht mehr mit Alkohol
mischen lässt. Die Flüssigkeit, welche noch nicht bei 100°
siedet, hat einen kaustischen Geschmack, das Aussehen
eines schweren Oeles, sie ist sehr klar und stark licht-
brechend, doch etwas weniger als Schwefelkohlenstoff. Ihre
Dichte ist 3,5, sie ist also die schwerste Flüssigkeit nach
dem Quecksilber.

Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem Alkohol.
Mit Wasser zersetzt sie sich. Bringt man Wasser auf einen
isolirten Tropfen derselben, so verwandelt sich dieser in
eine schön gelbe voluminöse Masse von Thalliumoxyd.
Man kann grosse Mengen von Thalliumalkohol bereiten,
indem man einen Strom von Sauerstoff oder trockner koh-
lensäurefreier Luft in einen Ballon einleitet, worin sich
wasser absoluter Alkohol und Thalliumblätter befinden.
Der entsprechende Kaliumalkohol, welchen man als Alko-
hol betrachtet, in welchem wasserfreies Kaliumoxyd an die
Stelle von Wasser getreten ist, lässt sich nicht durch di-
recte Wirkung von Kalihydrat auf Alkohol bilden, in Folge

der starken Verwandtschaft dieses Alkali zum Wasse
anders ist es beim Thalliumoxyd, welches das Wasser
leicht abgiebt.

Braunes Peroxyd, TlO_3. Bringt man ein Alkali in d
Lösung des Thalliumsesquichlorürs, so bildet sich ein bra
nes Oxyd, das sich absetzt und in der Flüssigkeit blei
Thalliumchlorür aufgelöst zurück, wenn sie verdünnt g
nug ist.

Das braune Oxyd ist unlöslich und ohne Wirkung a
die Pflanzenfarben. Bei 100° getrocknet hält es ein Aeq
valent Wasser zurück, das es bei stärkerer Hitze verlie
ohne seine Farbe zu ändern. Beim Rothglühen zerset
es sich und giebt Sauerstoff ab. Mit Schwefelsäure, S
petersäure und Salzsäure erhitzt es sich und bildet in Was
lösliche hygroskopische Salze, die sich aber mehr oder w
niger schnell zersetzen, wenn die Flüssigkeit nicht sau
ist. Ueber 400° schmilzt das schwefelsaure Peroxyd u
nimmt eine gelbe Farbe an, während es Sauerstoff u
Schwefelsäure abgiebt. Nach Beendigung der Gas
wickelung bleibt weisses saures schwefelsaures Thalliu
oxyd zurück, das bei Rothglühhitze in das minder schme
bare neutrale Sulfat übergeht.

Das Perchlorid ist ebenfalls weiss krystallinisch al
noch minder beständig als das Sulfat. Es schmilzt se
leicht und zersetzt sich unter Chlorentwickelung.

Das braune Oxyd ist den Analysen zufolge ein wass
haltiges Tritoxyd.

	Gefunden.	Berechn
1) 2 Grm. verloren bei 300° an Wasser	0,069	0,076
2) 3 „ „ „ „ „ „	0,110	0,114

Das entwässerte braune Oxyd nimmt beim Erhitzen
Sauerstoff nicht an Gewicht zu. Das mit Sauerstoff g
sättigte Oxyd enthält 3 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Thalliu

Die Analyse durch Zersetzung des entwässerten Oxyd
mit Schwefelsäure und Auffangen des Sauerstoffs ausgefüh
zeigte die Identität beider Oxyde.

Die Bildung des braunen Peroxyds erfolgt nach d
Gleichung:

$$2.Tl_2Cl_3 + 3(KO,HO) = TlO_3,HO + 3.TlCl + 3.KCl + 2H$$

warzes Peroxyd. Bei der directen Verbrennung des n in Sauerstoffgas erhält man ein schwarzes Per-
velches mit dem vorhergehenden isomer ist.

enn trockner reiner Sauerstoff auf das geschmolzene strömt, so wird es glühend und verwandelt sich rasch bei Rothglühhitze schmelzbares Oxyd, das nach dem en krystallinisch erscheint und alle Charaktere eines ges von Protoxyd und Peroxyd hat. Es ist theilweise ser löslich und macht dasselbe alkalisch; sein Strich- ist gelblichbraun. Von neuem der Wirkung des offs bei einer Temperatur unter dem Rothglühen etzt, nimmt es von neuem an Gewicht zu und wird chwarz, wenn die Sättigung erfolgt ist. Jetzt schmilzt xyd nur noch sehr schwierig über der Lampe, es ist h in Wasser und macht dasselbe nicht mehr alka- Bei Hellrothglühhitze zeigt dieses Oxyd im Platin- ein Aufkochen, wobei Sauerstoff mit Oxyddämpfen gt entweicht. Die Porcellantiegel werden dabei ohrt. Der Rückstand nach Beendigung des Auf- s ist gelblichbraun, ähnlich dem geschmolzenen Prot- wie dieses zum Theil in Wasser löslich, mit Säuren bildend, die von den Alkalien nicht gefällt werden.

ncentrirte Schwefelsäure greift das schwarze Oxyd Kälte sehr schwer an, in der Wärme bildet sie da- Sulfat, das sich bei starkem Erhitzen wie das des n Peroxyds unter Sauerstoffentwickelung zersetzt.

e Zersetzung zeigt zwei Perioden. Bei einem ge- Zeitpunkte hört die Entwickelung von Schwefelsäure uerstoff auf. Das weisse amorphe Product zersetzt it Wasser und giebt einen Niederschlag von braunem und schwefelsaures Protoxyd löst sich auf. Bei em Erhitzen des weissen Products schmilzt es, es kelt sich von neuem Sauerstoff gemengt mit Schwe- e, die abdestillirt. Endlich giebt die Lampenflamme l sie vollkommen hinreicht, das Product geschmolzen alten, keine Gasentwickelung mehr. Das erkaltete t ist saures schwefelsaures Protoxyd. Wird dieses stärker erhitzt, so wird es in neutrales Sulfat ver- lt.

Concentrirte Salzsäure verwandelt das schwarze Oxyd unter Wärmeentwickelung in Chlorür. Dampft man die überschüssige Säure ab, so erhält man dasselbe. Wird es stärker erhitzt, so entwickelt es Chlor und bildet eine gelbliche Verbindung, welche dem Sesquichlorür gleicht.

Der genauen Synthese des schwarzen Oxyds stellen sich grosse Schwierigkeiten entgegen, weil das Oxyd die Porcellan- oder Glasgefässe, das Metall die Platingefässe angreift.

Die Versuche gaben immer mehr als 2½ Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Thallium, doch fanden immer Verluste statt. Der Verf. schliesst daraus auf die Formel TlO_3, welche in den Mengen von Sauerstoff Bestätigung findet, die das Oxyd bei Behandlung mit Schwefelsäure abgiebt.

1) 3 Grm. gaben 150 C.C.
2) 1 „ „ 96 „

Die Formel TlO_3 fordert im ersten Falle 147 C.C., die Formel Tl_2O_5 aber 125 C.C.; für den zweiten Versuch fordert die Formel 97,2 C.C.*).

Chlorverbindungen des Thallium.

Thalliumchlorür, TlCl. Dieses ist die beständigste Chlorverbindung. Das Chlorür ist weiss und ähnelt dem Chlorsilber durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich aus den Flüssigkeiten in Flocken abscheidet, sowie durch sein Ansehen, seine Biegsamkeit und Durchsichtigkeit im geschmolzenen Zustande. Aber es ist löslich in Wasser, besonders in heissem, so dass man es leicht krystallisirt erhalten kann. Es ist weniger löslich in salzsäurehaltigem als in reinem Wasser. 100 Grm. des letzteren lösen etwa 2 Grm. bei 100,8° und etwas unter ½ Grm. bei 18°. Es ist unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Ammoniak und unver-

*) Crookes hat die Existenz von drei Oxyden des Thallium angegeben. Hr. Lamy bemerkt dazu, das Suboxyd bilde sich nicht unter den vom Verf. angegebenen Umständen, sein Oxyd besitze nicht die charakteristischen Eigenschaften des Protoxyds, endlich sei es ihm nicht gelungen, die Thalliumsäure nach dem von Crookes angegebenen Verfahren zu erhalten.

im Lichte. Sein spec. Gew. ist = 7,02, es ist
s der schwersten Chlorüre.
uichlorür, Tl_2Cl_3. Dieses bildet schöne sechsseitige
ı von gelber Farbe, um so dunkler, je langsamer
gebildet haben und je weniger sauer die Flüssig-
. Es löst sich in siedendem Wasser zu 4—5 p.C.
im Auflösen erleidet es eine sehr geringe Zer-
so dass sich etwas braunes Oxyd niederschlägt
orür gelöst bleibt. Diess wird durch Zusatz weni-
pfen Salzsäure oder Salpetersäure verhindert. Das
ılorür schmilzt zwischen 400 und 500° zu einer
raunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer
zerreiblichen gelbbraunen Masse erstarrt, die sich
on den Gefässen ablöst und das spec. Gew. 5,9 hat.
ıält dieses Sesquichlorür durch Auflösen von Thal-
Königswasser, Erhitzen bis zum Schmelzen und
ın der Chlorentwickelung, worauf man das Product
sser krystallisiren lässt. Auch durch directe Ein-
; von Chlor auf Thallium kann es erhalten werden.
: Analyse des Sesquichlorürs bietet Schwierigkeiten
urch Analyse wie durch Synthese ergab sich sehr
lie obige Formel.
chlorür. Erhitzt man Thallium oder sein Protochlo-
inem Chlorstrome, so erhält man gelbe oder weisse
lungen, die mehr als 1½ Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Me-
halten; die Absorption beträgt, wenn man das Pro-
ıt flüssig erhält, sehr nahe 2 Aeq. Das so erzeugte
rür, $TlCl_2$, ist blassgelb, etwas hygroskopisch und
ich leichter schmelzbar als das Sesquichlorür. Es
lelt sich in letzteres bei starkem Erhitzen unter
ıtwickelung. Wenn aber die Hitze genau hinrei-
ist, um das geschmolzene Product im Chlorstrom
zu erhalten, so wird mehr Gas absorbirt, es bildet
ne bernsteingelbe Flüssigkeit, die beim Erstarren
nd krystallinisch wird. Dieses weisse Perchlorür ist
'groskopisch und sehr schmelzbar; in Berührung mit
wird es zuerst gelb, dann zersetzt es sich theilweis
las Wasser nicht angesäuert worden ist. Die Ge-
ınahme entspricht mehr als 2 Aeq. Chlor, erreichte

aber nie 3·Acq. Dennoch ist die Verbindung wohl al Trichlorür und zwar als dasselbe zu betrachten, das sic bei der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Tritoxy bildet. Es scheint von geringer Beständigkeit zu sein; i der Hitze zersetzt es sich sehr leicht.

Thalliumprotojodür. Dasselbe besitzt eine schöne gelb Farbe, etwas blässer als die des Jodbleies. Es ist seh wenig in Wasser löslich, so wie in einem Ueberschusse vo alkalischem Jodür.

Das *Protobromür* ähnelt der entsprechenden Bleive bindung.

Thalliumsulfuret. Es ist diess die unlöslichste Thallium verbindung. Es oxydirt sich aber an der Luft und di Flüssigkeit, aus welcher man den Niederschlag abfiltrir geht desshalb gefärbt durchs Filter, wenn man nicht beson dere Vorsichtsmaassregeln anwendet. Eben so verwande es sich in Sulfat, wenn man es bei 100° zu trocknen ve sucht. Selbst das im Wasserstoffstrom getrocknete Schwe felthallium vermehrt sein Gewicht, wenn man es zu wäge versucht. In einer Glasröhre über der Lampe erhit schmilzt es schwierig, nach dem Erkalten erscheint es kr stallinisch mit grossen Façetten. Sein spec. Gew. ist = 8*

Thalliumcyanür. Dasselbe ist löslich und wird als kr stallinischer Niederschlag beim Zusammenbringen von Cya kalium mit einem Thalliumsalze erhalten.

Kohlensaures Thallium. Man erhält es durch Einleit gewaschener Kohlensäure in die Lösungen des Oxyd Abdampfen und Abkühlen, wobei es krystallisirt. Es bild lange, flache, sehr zerreibliche Prismen, ein wenig gelblich grau, aber weiss aus einem Gemenge von Alkohol un Wasser krystallisirt. In diesem Falle bildet das Salz i

---

*) Der Verf. bemerkt, dass das Thallium und seine Verbindu gen in toxikologischer Beziehung nicht ungefährlich zu sein scheine Nach dreimonatlichen angestrengten Untersuchungen der Thallium verbindungen, während welcher er die Verbindungen vielleicht zu of kostete und einathmete, empfand er im ganzen Körper dumpf Schmerzen, grosse Abspannung, und die Haare fielen ihm aus. Diese wahrscheinlichen Folgen einer Vergiftung verschwanden allmählich bei Ruhe und grösserer Vorsicht.

sirende Blättchen. Es ist wasserfrei. Es schmilzt leicht zu einer grauen Masse unter theilweiser Zersetzung bei starker Hitze. Spec. Gew. 7,06*). Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser zu 5,23 in 100 Wasser bei 18°, 12,85 bei 62°, 22,4 bei 100,8°.

Schwefelsaures Thalliumoxyd, TlO,SO_3, krystallisirt in schönen Krystallen, welche schiefen rhombischen Prismen ähnlich aussehen. Pasteur hat aber gefunden, dass sie gerade rhombische Prismen sind, und dass die Winkel ihrer Seitenflächen sehr nahe mit den entsprechenden Flächen des geraden rhombischen Prismas des schwefelsauren Kalis übereinstimmen. Es ist wasserfrei, decrepitirt beim Erhitzen, schmilzt nahe bei Rothglühhitze und erstarrt zu einer glasartigen durchsichtigen Masse von 6,77 spec. Gew. Es ist etwas weniger löslich als das Carbonat. 100 Grm. Wasser lösen 19,15 Grm. bei 101,2°, 11,5 Grm. bei 60° und 4,8 Grm. bei 18° auf. Die Lösung ist neutral.

Thalliumalaun. Mischt man gleiche Aequivalente schwefelsaures Thallium und schwefelsaure Thonerde, so erhält man farblose glänzende Oktaëder von Thalliumalaun, deren Winkel genau den regulären Oktaëdern des Kalialauns gleich sind.

Salpetersaures Thallium, TlO,NO_5, ist das löslichste Thalliumsalz, bei 18° lösen 100 Theile Wasser 9,75, bei 58° 43,7 und bei 107° 580 des Salzes auf. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt es in Büscheln prismatischer Nadeln von schön mattweisser Farbe, die zu einer ganz durchsichtigen glasigen Masse von 5,8 spec. Gew. schmelzen.

Phosphorsaures Thallium. Es bildet sich beim Vermischen von Phosphorsäure oder phosphorsaurem Natron mit dem Oxyd oder einem löslichen Salze des Thallium als weisser Niederschlag. Verdünnte Lösungen geben keinen Niederschlag, sondern bilden Krystalle des Salzes beim Abdampfen.

---

*) Die Bestimmungen der spec. Gew. beziehen sich immer auf die geschmolzenen Verbindungen; die Wägungen wurden in absolutem Alkohol angestellt.

Also giebt das Thallium ein lösliches Phosphat, wie (Carbonat, und gleicht auch hierin den Alkalimetallen.

Aequivalent. Beim Fällen von Thallium aus angesäu ter Lösung von schwefelsaurem Salz durch Zink ergab si dass immer nahe 6 Mal so viel Zink sich löste, als das g fällte Thallium wog. Das Aequivalent musste also nal 200 sein. Durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes n salpetersaurem Baryt und des Chlorürs mit salpetersaure Silberoxyd wurden Zahlen erhalten, die zwischen 203,5 un 204,7 schwankten, und deren Mittel 204,2 war. Der Ve nimmt daher die Zahl 204 für das Aequivalent an. Di Thallium hat also eines der höchsten Aequivalente, was nu von dem des Wismuths übertroffen wird. Die Hälfte de für die specifische Wärme gefundenen Zahl 0,0325 mit dei Aequivalent mutiplicirt giebt 33, woraus man zufolge de Dulong'schen Gesetzes schliessen kann, dass das Aequ valent des Thallium wie die von Kalium und Natrium ge theilt, und das Thalliumprotoxyd Tl_2O geschrieben werde muss, wie man die Protoxyde der Alkalimetalle M_2 schreiben muss.

Vorkommen und Gewinnung des Thallium.

Das Thallium kann nicht als sehr selten betrachte werden. Es findet sich in mehreren Schwefelkiesen, d zur Schwefelsäurefabrikation benutzt werden, z. B. in de belgischen von Theux, Namur, Phillippeville, in denen vo Alais, in gewissen spanischen Kiesen, in solchen von Nant und von Bolivia. In anderen fand es sich nicht. Crooke hat es im Schwefel von Lipari nachgewiesen. Man ge winnt es am leichtesten aus dem Schlamme der Schwefe säurekammern. Das Thallium wird bei der Verbrennun der Kiese mit der schwefligen Säure in diese übergefüh Der Verf. schätzt die Menge des Thallium in den Kiese welche in der Kuhlmann'schen Fabrik zu Loos verbrann werden, auf 1 Hunderttausendtheil, und die im Schlamm der ersten Kammer enthaltene Menge auf ½ p.C. Da nu jährlich in Europa wohl 100000 Kilogrm. thalliumhaltige Kiese verbrannt werden, so wird man in kurzer Zeit be trächtliche Mengen thalliumhaltiger Absätze sammeln könne

Der Verf. bedient sich folgender Methode zur Gewinnung des Thallium: Der saure Schlamm, welcher das Thallium als Sulfat enthält, wird mit Bleiglätte oder Kalk gemengt und neutralisirt, dann mit siedendem Wasser ausgezogen und die Flüssigkeiten concentrirt. Die erkaltete und geklärte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt, welche den grössten Theil des Thallium als Chlorür niederschlägt. Der Niederschlag wird mit angesäuertem Wasser gewaschen, getrocknet und in der Wärme durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, wobei nöthig ist zu erhitzen, bis reichliche Entwickelung von Schwefelsäuredämpfen stattfindet. Das entstehende saure Sulfat wird im 25fachen Gewicht Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, welcher Blei, Quecksilber*) oder Silber fällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft und der Krystallisation überlassen. Das reine Sulfat kann zur Darstellung aller anderen Präparate dienen. Das Metall lässt sich durch Elektrolyse, durch Fällung mit Zink oder durch Reduction mit Kohle oder Wasserstoff erhalten. Man braucht nur einige Bunsen'sche Elemente, um das Carbonat, das Sulfat oder das Nitrat, selbst das Sesquichlorür zu zersetzen. Je nach der Natur der Verbindung wendet man Elektroden von Kohle oder von Platin an.

Die Zersetzung mit Zink geschieht sehr leicht. Man taucht in die Lösung des schwefelsauren oder des salpetersauren Salzes Stäbchen von reinem Zink, worauf sich das Thallium in krystallisirten lose anhaftenden Ueberzügen abscheidet, die man wiederholt mit angesäuertem und reinem

*) Das von Herrn Lamy verarbeitete Material von Loos enthielt, wie er bemerkt, immer etwas Quecksilber. Ich kann dem Folgendes hinzufügen: Aus einer Partie Thalliumschlamm, welchen ich der Güte des Herrn Kuhlmann zu Lille verdanke, erhielt ich durch blosses Auskochen mit Wasser eine gewisse Menge Thalliumsulfat; die erste Auskochung gab dasselbe ganz weiss, die späteren gaben ein gelbes Product, aus den letzten gelb gefärbten Auskochungen setzte sich beim Abdampfen ein gelbes Pulver ab. Prof. Werther, welchem ich Proben der erhaltenen Producte mittheilte, fand in dem gelben Pulver *Jodquecksilber;* dasselbe sublimirt beim Erhitzen des gelben Pulvers in einem Glasröhrchen in gelben bald sich röthenden Krystallen. Erdmann.

Wasser wäscht, sodann zwischen Fliesspapier auspresst und endlich in einem Tiegel mit Cyankalium oder in einer Röhre im Wasserstoffstrome schmilzt. Man kann auch das Chlorür durch Zink auf gleiche Weise zersetzen, wie man das Chlorsilber reducirt.

Das Chlorür wird auch durch Kalium oder Natrium bei wenig erhöhter Temperatur lebhaft zersetzt, das so erhaltene Thallium hält aber Alkalimetall zurück.

Kohle reducirt das Carbonat und die Oxyde, Wasserstoff nur das Oxyd in der Hitze. Bei Anwendung von Kohle muss man einen Ueberschuss vermeiden, um die Vereinigung der Tröpfchen zu einer Masse nicht zu hindern, im Kleinen gelingt diess schwer. Die Reduction mit Wasserstoff ist schwierig, weil das Oxyd schmilzt und die Röhren angreift, man erhält aber reines Metall dabei, wie durch die Elektrolyse von reinem Sulfat bei Anwendung von Platinelektroden.

LXIV.
Notizen.

1) Ueber den Kaligehalt der Carlsbader Mineralquellen.

Seit der classischen Arbeit von Berzelius über die Carlsbader Quellen vom Jahre 1822 (Gilb. Ann. der Phys. Bd. 74, p. 113, Jahrg. 1823) sind dieselben mehrmals untersucht worden; namentlich werden in den Schriften über Carlsbad von Hochstetter (Carlsbad, seine geognostischen Verhältnisse und seine Quellen, 1856) und von Hlawaček (Carlsbad 1862) Analysen des Schlossbrunnens von Steinmann 1824, der Felsenquelle von Hlasiwetz 1849, des Schlossbrunnens 1852 und des Sprudels 1856 von Göttl angeführt. Alle diese Analysen stimmen bezüglich der Menge fester Bestandtheile nahe mit einander überein, in qualitativer Beziehung aber findet sich die merkwürdige Verschiedenheit, dass während Berzelius kein Kali fand,

eren Analytiker wesentliche Mengen von Kali in sbader Quellen angeben.

Gelegenheit der Carlsbader Naturforscherversamm- September 1862 sind neue Analysen des Carlsbader , Mühlbrunnens und Schlossbrunnens, im Jahre n Prof. Dr. Ragsky in Wien ausgeführt, ver- t worden, welche in dem der Versammlung ge- ı Festgeschenke: „Carlsbad, Marienbad, Franzens- ihre Umgebung etc." enthalten sind. In der Ein- indet sich die Bemerkung, es dürfte die Analyse villkommener sein, „da sie die Beständigkeit der in der Zusammensetzung auf das Klarste darthut". muss ein Missverständniss insofern obgewaltet ıls auch Ragsky im Carlsbader Wasser Kali ge- at, wenn auch in geringerer Menge als einige seiner ər.

stelle zunächst die Resultate der Analysen des 'assers von Berzelius und Ragsky, beide auf ıvichtstheile berechnet, neben einander.

erzelius 1822.		Ragsky 1862.	
	—	Schwefelsaures Kali	0,1636
ıures Natron	2,58713	Schwefelsaures Natron	2,3721
res Natron	1,26237	Kohlensaures Natron	1,3619
um	1,03852	Chlornatrium	1,0306
rer Kalk	0,30860	Kohlensaurer Kalk	0,2978
ım	0,00320	Fluorcalcium	0,0036
aurer Kalk	0,00022	Phosphorsaurer Kalk	0,0002
rer Strontian	0,00096	Kohlensaurer Strontian	0,0008
re Magnesia	0,17834	Kohlensaure Magnesia	0,1240
·hors. Thonerde	0,00032	Phosphors. Thonerde	0,0004
res Eisenoxyd	0,00084	Kohlens. Eisenoxydul	0,0028
		Kohlens. Manganoxydul	0,0006
	0,07515	Kieselerde	0,0728
	5,45927		5,4312

Uebereinstimmung zwischen den 40 Jahre ausein- ıgenden Analysen von Berzelius und Ragsky, ich in Bezug auf die meisten Bestandtheile ergiebt, aschend, um so merkwürdiger aber der Umstand, Wasser im Jahre 1822 kein Kali enthielt, während ıwärtig kalihaltig ist, und nach den in der Zwi- angestellten Analysen noch weit kalireicher ge- t. So fanden in 1000 Th.:

Steinmann (Schlossbrunnen 1824)	schwefels.	Kali	0,394
Hlasiwetz (Felsenquelle 1849)	„	„	1,478
Göttl (Schlossbrunnen 1852)	„	„	1,502
Göttl (Sprudel 1856)	„	„	1,220

Ich habe die Meinung aussprechen hören, Berzelius müsse das Kali übersehen haben. Diess ist aber nicht wohl anzunehmen, denn Berzelius hat sorgfältig nach Kali gesucht, und sich dabei der von ihm herrührenden Methode bedient, die wir heute noch anwenden, um das Kali aufzusuchen und zu bestimmen, und er hatte noch einen besonderen Grund, zufolge seiner Untersuchung des Sprudelsteines, Kali im Carlsbader Wasser zu vermuthen. Er spricht sich darüber a. a. O. p. 251 folgendermaassen aus: „Es war sehr natürlich zu vermuthen, dass das Carlsbader Wasser Kali, wenn auch nur in geringer Menge enthalte. Um auszumachen, ob diess der Fall sei oder nicht, verwandelte ich eine gewisse Menge der auflöslichen Salze in salzsaures Natron und vermischte letzteres mit so viel von einer Auflösung salzsauren Platinoxyds, als eben hinreichend war, um mit dem Natronsalze ein Doppelsalz zu bilden. Ich dunstete dann die Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockenheit ab und übergoss die trockne Salzmasse mit Alkohol vom spec. Gew. 0,84. Er löste sie auf, ohne den geringsten Rückstand von salzsaurem Kali-Platin zu lassen, welches ein in Alkohol unauflösliches Salz ist. Dass dessen ungeachtet Kali zuweilen in dem Karlsbader Wasser vorkommen muss, wird man aus dem Folgenden ersehen, da ich Kali-Fluosilicat als Bestandtheil einiger Sprudelsteine gefunden habe.“

Berzelius hat die Analyse des Sprudelsteins, auf welche er hier Bezug nimmt, a. a. O. p. 269 genau bebeschrieben. Folgendes sind seine Worte: „Ein weisser, im Bruche theils körniger, theils zart fasriger Sprudelstein, liess, nach der Auflösung in Salzsäure, einen etwas durchscheinenden Stoff ungelöst zurück, der, nachdem er getrocknet worden war, ein weisses Pulver bildete, das vor dem Löthrohr schmolz und mit Schwefelsäure kieselhaltige Flusspathsäure entwickelte und schwefelsaures Kali gab; *mit einem* Wort, es war Fluo-Silicat von Kali.“ — – —

die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit zur Trockne
dunstet wurde, setzte sich gegen das Ende der Opera-
mehr Kali-Fluo-Silicat ab, aber die Menge desselben
ich wegen der Unmöglichkeit es auszusüssen nicht
mmt. Die Anwesenheit dieses Salzes im Spudelstein
eist, *dass das Wasser zuweilen Kali enthält.*"

Hiernach kann kein Zweifel sein, dass der Kaligehalt
Carlsbader Wassers wechselnd ist, und dass zur Zeit
Untersuchung durch Berzelius wirklich im Carls-
er Wasser kein Kali vorhanden war, während der un-
troffene Meister der Analyse selbst den Beweis gab,
es in früherer Zeit Kali enthalten haben müsse.

Auch von Ragsky ist a. a. O. p. 79 ein Sprudelstein
lysirt, aber darin kein Kali gefunden worden. Der
f. hat aber nicht angegeben, ob er darnach gesucht hat.
habe aus zwei verschiedenen Sprudelsteinen nicht un-
eutende Mengen von Kieselfluorkalium beim Auflösen
Salzsäure erhalten.

Es wäre gewiss höchst wünschenswerth, dass das Carls-
er Wasser von Zeit zu Zeit genau, namentlich auf seinen
igehalt untersucht würde, um über die Schwankungen,
en es in Bezug auf den Kaligehalt offenbar unterworfen
weitere Aufklärung zu erhalten. So untergeordnet die
ge in Bezug auf die Heilwirkungen des Wassers sein
, so interessant ist sie doch in rein wissenschaftlicher
iehung. Erdmann.

) Ueber Doppelsulfurete des Eisens und Kupfers.

Das bei der Verhüttung kiesiger Kupfererze in einem
issen Stadium erhaltene Schmelzproduct, welches die
tenleute Regulus nennen, besteht bekanntlich wesent-
aus Kupfer, Eisen und Schwefel, und wird allgemein
ein Gemenge von Sulfureten der beiden Metalle gehal-
F. Field (*Journ. Chem. Soc. XV*, 125) ist der Ansicht,
es vielmehr bestimmte chemische Verbindungen seien,
en je nach dem Kupfergehalt die Formel $n.Cu_2S + Fe_2S_3$
$FeS + 2.Fe_2S$ zukomme. *Dazu ist der Verf.* geführt

worden durch zahlreiche Analysen solcher Reguli aus allen Theilen der Welt und durch das Verhalten derselben bei successivem Rösten. Hierbei nimmt der Eisengehalt schnell ab und das Doppelsulfuret wird, wie er sich ausdrückt, ein basisches (reicher an Cu_2S).

Analysen von dergleichen Schmelz- und Röstproducten ergaben z. B.:

	Cu	Fe	S
ursprüngl. Regulus	36,12	36,78	27,08
entsprech. $3.Cu_2S + Fe_2S_3 + FeS + 2.Fe_2S$.			
derselbe einige Stunden geröstet	49,71	25,34	24,85
entsprech. $6.Cu_2S + Fe_2S_3 + FeS + 2.Fe_2S$.			
der vorige weiter geröstet	61,34	15,61	22,90
entsprech. $12.Cu_2S + Fe_2S_3 + FeS + 2.Fe_2S$.			
blaues Kupfersulfuret (Mineral)	54,21	21,43	24,12
entsprech. $8.Cu_2S + Fe_2S_3 + FeS + 2.Fe_2S$.			
anderer Regulus	46,34	28,19	25,27
entsprech. $5.Cu_2S + Fe_2S_3 + FeS + 2.Fe_2S$.			
anderer Regulus	52,48	22,89	24,32
entsprech. $7.Cu_2S + Fe_2S_3 + FeS + 2.Fe_2S$.			

Da keine einfachen Reactionen über die Natur der Schwefelungsstufen des Eisens Aufschluss geben, so ist die Annahme obiger stöchiometrischer Verhältnisse mehr oder weniger willkürlich.

---

3) Eigenschaften der flüssigen Kohlensäure.

Vermittelst besonderer Apparate rücksichtlich deren wir auf die Originalabhandlung verweisen, hat G. Gore (*Journ. Chem. Soc. XV*, 163) flüssige Kohlensäure dargestellt und ihr Verhalten gegen verschiedene Körper geprüft.

Die völlig wasserfreie flüssige Kohlensäure ist ein starker Isolator der Elektricität, röthet Lakmuspapier nicht, bläut entwässerten Kupfervitriol nicht und löst keine Spur glasiger Phosphorsäure. Sie ist ohne Wirkung auf Holzkohle, Schwefel, Selen, Schwefelphosphor, Chlornatrium *(geschmolzen)*, Phosphornatrium, Phosphorcalcium, wasser-

.es Chlorcalium, glänzendes Aluminium, Siliciumkrystalle, ›selsäure, Kieselfluorkalium, Arsensäure, Calomel, Höllen- in, Cyanquecksilber, Oxal-, Benzoë-, Bernstein-, Gallus-, ›rb-, Pyrogallussäure, Paraffin und Cocosstearin, Copal, alrath, Indigo, Pyroxylin und festes Lakmusextract.

Es lösen sich in ihr ein wenig: wasserfreie Borsäure, eisser Phosphor, Jod, Phosphorbijodid, Jodschwefel, Phos- ›orchlorid (PCl_5), Arsenbromür, Antimonbromür, Pech, aphthalin, der braune Farbstoff der Guttapercha, gemeines elbes Harz, Gummigutt und reichlich Campher. Schwefel- ohlenstoff und Terpentinöl absorbiren gasige Kohlensäure. 'erdichteter Chlorwasserstoff mischt sich völlig mit flüssi- ger Kohlensäure. Kautschuk wird inwendig weiss, während r äusserlich schwarz bleibt, an der Luft schwillt er ge- altig auf, schrumpft dann wieder ein und bekommt seine hwarze Farbe wieder.

Kalium und Natrium überziehen sich in flüssiger Koh- ›säure allmählich mit einer weissen Kruste; sie sind die igen Körper, welche desoxydirend wirken.

Krystalle von Eisenvitriol und Kupfervitriol geben an ige Kohlensäure ihr Krystallwasser ab und zerfallen zu iem weissen Pulver.

---

l) Umwandlung der Citronen-, Butter- und Valerian- säure.

Nach T. L. Phipson (*Journ. of the Chem. Soc. XV, p.* 141) estätigen sich die Angaben von How und Dessaignes, ›ss der mit faulem Caseïn gährende citronensaure Kalk uttersäure, nicht Bernsteinsäure liefert. Da nun äpfel- aurer Kalk unter ähnlichen Umständen zuerst Bernstein- äure, dann Buttersäure giebt, so erregte die der Aepfel- äure ähnliche Zusammensetzung der Citronensäure die luthmaassung, dass auch letztere bei einigen Abänderun- gen in den Bedingungen der Zersetzung Bernsteinsäure efern würde. Diess hat der Verf. in folgender Weise ge- üft.

Es war citronensaures Natron mit einem beträchtl
Ueberschuss von kohlensaurem Natron einige Wochen
der Gährung mit ungekochtem faulen Rindfleisch u
worfen. Die Producte waren Buttersäure (durch der
ruch bemerkbar) und Kohlensäure, wodurch die So
Bicarbonat verwandelt wurde; aber keine Bernstein
zeigte sich. Der Process geht folgendermassen vor si

$$C_{12}H_8O_{14} - (4\ddot{C} + O_2) = C_8H_8O_4.$$

[Was ist mit den 2 Atomen frei gewordenen Sauer
geschehen? D. Red.]

Citronensaurer Kalk, mit ein wenig gekochtem I
fleisch der Gährung unterworfen, gab Buttersäure und
kleine Menge Bernsteinsäure.

Citronensäure, durch übermangansaures Kali bei e
höherer Temperatur als Sommerwärme (?) oxydirt, lie
nur Oxalsäure.

$$C_{12}H_8O_{14} + O_{12} = 3.C_4H_2O_8 + 2\dot{H}.$$

Buttersaurer Kalk gab bei der Behandlung mit ü
mangansaurem Kali ein wenig unter dem Siedepunkt
Flüssigkeit Bernsteinsäure und Essigsäure.

$$2.C_8H_8O_4 + O_{10} = C_8H_6O_8 + 2.C_4H_4O_4 + 2\dot{H}.$$

Die Essigsäure, vereint mit der Buttersäure, wider
hartnäckig der Oxydation durch übermangansaures

Doch fand die Umwandlung der Buttersäure in I
steinsäure auf diesem Wege schneller statt als durch
petersäure.

Valeriansäure geht durch übermangansaures Ka
Bernsteinsäure und Essigvaleriansäure über.

Die Aether der Butter- und Baldriansäure we
durch übermangansaures Kali schneller oxydirt, als
freien Säuren.

Vielleicht bildet sich bei diesem Process auch e
Korksäure.

LXV.
Ueber ein Gemsbart-Elektroskop und über Mineral-Elektricität.

Von

F. v. Kobell.

(Aus den Sitzungsber. d. Königl. Bayer. Akad. 10. Jan. 1863.)

Man weiss, dass Haare durch Reiben oft stark elektrisch werden, und namentlich sind die Katzenfelle dafür bekannt; in einem vorzüglichen Grade aber habe ich diese Eigenschaft an den Haaren gefunden, welche beim Gemsbock im Spätherbst über den Rücken hin stehen und den sogenannten Gemsbart bilden. Diese Haare erreichen bei einem vier- oder mehrjährigen Bock eine Länge von 6 Zoll und darüber, sie sind sehr fein und enden gewöhnlich in eine weissliche Spitze. Wenn man einige dieser Haare an der Wurzel zusammenfasst und gegen die Spitze zu durch die Finger streicht, so fahren sie weit auseinander, ebenso werden sie, doch in viel geringerem Grade, gegenseitig abgestossen, wenn man den Strich von der Spitze gegen die Wurzel führt; dabei zeigt eine Untersuchung der entwickelten Elektricität die merkwürdige, im Gebiete dieses räthselhaften Agens nicht überraschende Erscheinung, *dass das von der Wurzel gegen die Spitze gestrichene Haar positiv, das von der Spitze gegen die Wurzel gestrichene aber negativ elektrisch wird.* Wegen dieser Eigenthümlichkeit, und da solche Haare die an ihnen erregte Elektricität längere Zeit behalten, ferner ihrer Länge und sonstigen physischen Beschaffenheit wegen, eignen sie sich zu einem vortrefflichen Elektroskop*) und übertreffen die in der Mineralogie üblichen Hauy'schen Apparate an Empfindlichkeit und Sicherheit. Zum

*) Auch bei anderen Haaren, namentlich Pferdehaaren, habe ich ters je nach der Richtung des Streichens einen Wechsel der Elekicität bemerkt, doch nicht in dem Grade *und so constant* wie beim emsbart.

Gebrauche befestige ich die Haare, eines mit der
und eines mit der Spitze an eine Handhabe von H
man sie als Drahthalter bei Löthrohrproben gebrauc
klebe sie mit Wachs an eine Glas- oder Siegellack
Ich will das elektrisirte Haar mit der Spitze nacl
den *Plus-* (+) *Zeiger* nennen und das umgekeh
Minus- (—) *Zeiger*.

Wenn die Fläche eines Krystalls durch Reiben
oder Erwärmen elektrisch geworden, so wird nach
ten Gesetzen, wenn die Fläche + elektrisch, der ge
+ Zeiger (das Haar parallel der Fläche) abgestos
beschreibt einen Bogen um die elektrische Fläche
er an die benachbarten nicht- oder auch — elek
Stellen anschlägt, ebenso wird der — Zeiger vo
— elektrischen Fläche abgestossen. Wenn dieses sta
so ist kein Zweifel über die Art der Elektricität un
lich auch nicht darüber, dass der Körper ein Iso
(wenn er nämlich unisolirt behandelt wurde). W
einer der Zeiger von der Fläche der Probe angezo
kann sie möglicherweise dessen entgegengesetzte E
tät haben, sie kann aber auch gar nicht elektris
daher für diesen Fall beide Zeiger nach einande
wenden; werden beide angezogen, so ist die Fläc
elektrisch oder der Krystall ein Leiter, welcher vor
lirt werden muss, wenn man seine Elektricität
lernen will.

Bei Krystallen, welche durch Erwärmen el
werden, genügt zur Bestimmung der Pole ein
Zeiger, wozu der stärker elektrische + Zeiger dem
ger vorzuziehen. Für diese Untersuchung lasse
Krystall durch eine federnde Pincette mit sollangen
len Spitzen festhalten. Dergleichen Pincetten (vo
werden von den Blumenmachern gebraucht und e
einen cylindrischen Stiel von Holz, welchen ich
Korkscheibe einbohre, die in eine Metallkapsel ge
einem Stativ höher und niederer gestellt werden ka
gehalten wird der Krystall durch eine kleine We
flamme erwärmt und dann beim Erkalten mit dem
untersucht, indem man diesen von Zeit zu Zeit du

inger streicht. Zur Controle kann man beide Zeiger ge-
rauchen. Ich habe diese Art zu untersuchen zweckmässi-
er gefunden als irgend eine andere, wo der Krystall auf
n Gestell gelegt wird. Die Pincette berührt nur ein paar
unkte am Krystall und kann nach jeder Richtung gedreht
erden. Es versteht sich, dass zu sicheren Versuchen
ockne, warme und ruhige Luft nothwendige Bedingung*).

Ich konnte auf diese Weise die Pole an kleinen Bora-
itwürfeln deutlich erkennen, an Nadeln von Skolezit, am
alamin und brasilianischen Topas, wo sich an kurzen
rismen die Seitenflächen beim Erkalten + zeigen und
benso die scharfen Seitenkanten oder Endpunkte der Ma-
rodiagonale, wie solches auch Hankel, Riess und Rose
eobachtet und letztere für Anhäufungselektricität erklärt
aben (Pogg. Ann. LXI. 1844). Die Prismen des Preh-
it von Ratschinges in Tyrol bewegten ebenfalls den
+Zeiger von den + elektrischen Seitenflächen nach den
–elektrischen basischen Flächen. Da der Krystall zusam-
mengesetzt und das Prisma streifig war, so kann das Ab-
stossen auch den stumpfen Seitenkanten zugeschrieben
werden, welche Riess und Rose antilog fanden. An klei-
nen einige Linien grossen Krystallen zeigten sich die Er-
scheinungen gewöhnlich constanter und deutlicher als an
grossen.

Krystalle von so starker Elektricität wie die des Tur-
malin geben an den genannten Zeigern oft noch deutlich
die Pole zu erkennen, wenn sie äusserlich auch vollständig
rkaltet sind**). Für dergleichen kann man zu einem Col-
legienversuch ein solches Gemshaar mit Wachs auf das
Hütchen einer Hauy'schen Nadel so aufkleben, dass es
mit dieser sich rechtwinklig kreuzt. Beim Gebrauch fasst
man das Hütchen zwischen Daumen und Zeigefinger der
einen Hand und streicht mit der anderen das Haar einige
Male nach den Enden, dann setzt man das Hütchen auf

*) Wer feuchte Hände hat, muss sich beim Streichen der Zeiger
eines Lederhandschuhs bedienen.

**) Am Turmalin und brasilianischen Topas zeigte sich keine
Änderung des elektrischen Verhaltens, wenn auch die Proben zum
Rothglühen erhitzt und in kaltem Wasser abgelöscht worden waren.

den Stift. Die Messingnadel wird lebhaft bewegt, wenn der elektrische Turmalin dem Haare, welches zur Hälfte + und zur Hälfte — elektrisch genähert wird, und die Pole können auf diese Weise durch Anziehen und Abstossen sehr deutlich gezeigt werden.

Dass die erregbare Doppel-Elektricität eines solchen Haares mit dessen Bau zusammenhängt, geht daraus hervor, dass sich das Haar von der Wurzel nach der Spitze glatt streicht, umgekehrt aber beim Streichen eine gewisse Rauhheit wahrgenommen wird; noch mehr erhellt aber dieser Zusammenhang dadurch, dass ein Haar, wenn es öfter als — elektrisirt gebraucht und dadurch geglättet wurde, den negativen Charakter der Elektricität in den positiven umändert. Es geschicht dieses nach einem angestellten Versuche, wenn es mehr als hundert Mal gegen die Wurzel gestrichen wurde, und ist dann als — Zeiger natürlich nicht mehr zu brauchen und muss ein frisches angewendet werden. Man kann sich übrigens durch eine geriebene Siegellackstange leicht überzeugen, ob diese Veränderung eingetreten ist, das — elektrische Haar muss ebenso abgestossen werden, wie der + Zeiger von geriebenem Calcit oder Quarz. Der letztere zeigt keine Veränderung des elektrischen Charakters, wie oft er auch gestrichen werden mag.

Um den elektrischen Zustand eines Isolators oder eines isolirten Leiters überhaupt zu erkennen, habe ich solche Gemshaare auch versilbert und vergoldet. Das Vergolden ist vorzuziehen und geschieht am besten auf mechanischem Wege, indem man das Haar durch Damarfirniss zieht, auf Blattgold legt und mit solchem bedeckt und unter Papier das Gold leicht andrückt, dann trocknen lässt und die nicht haftenden Flitter mit dem Finger sachte abstreift und das Haar etwas quirlt. Man befestigt dann das Haar, welches ich den *Fühler* nennen will, auf ein geeignetes Stativ von Holz mit Wachs und giebt ihm eine möglichst horizontale Stellung. Es giebt auch schwache Elektricität an einem genäherten Krystall noch an, von einem stark elektrischen wird es aber schon durch ein momentanes Anschlagen derart geladen, dass es sogleich wieder abgestossen wird. Zu den stark elektrischen Isolatoren gehören manche

arietäten von grossblättrigem Muskowit, z. B. der von rafton in New-Hampshire. Zieht man von solchen einen nglichen schmalen Streifen einige Male schnell zwischen aumen und Zeigefinger durch, so wird das vergoldete aar beim Annähern oft schon mit der + Elektricität des limmers geladen und abgestossen, *ohne dass es diesen be-ührt.* Es kann auf diese Weise elektrisirt, zur Bestimmung ter Leiter und guter Isolatoren dienen; auf erstere schlägt s angezogene Haar nieder und springt gleich wieder ab, s es ganz oder grösstentheils entladen wird, auf letztere hlägt es auch nieder, bleibt aber auf der berührten Fläche egen (es versteht sich, dass die genäherten Proben nicht lektrisirt sind). Natürlich kann das vergoldete elektrisirte Iaar auch zur Bestimmung der Art der Elektricität an iner elektrisirten Probe gebraucht werden, es verliert aber einen elektrisirten Zustand schneller als ein geriebenes nicht vergoldetes Haar.

Die Empfindlichkeit des Gemsbart-Elektroskops geht war nicht so weit, Pyroelektricität am Quarz nachzuwei-sen, wie sie Hankel, welcher mit einem feinen Bohnen-berg'schen Elektroskop beobachtete, angiebt, auch zeigten die von mir untersuchten sibirischen und sächsischen To-pase und der Sphen mit demselben keine merkliche Elektri-cität; den Zwecken der Mineralogie, durch das elektrische Verhalten Species oder auch Varietäten zu charakterisiren, dürfte es aber vollkommen genügen.

Ich bemerke noch, dass ein Gemsbart, wenn er bald nach dem Ausrupfen in einem Buche aufgehoben wird, die elektrische Erregbarkeit über zwanzig Jahre lang behält, wie ich mich überzeugen konnte; ein Gemsbart aber, wel-cher, wie bei Jägern Brauch, als Hutschmuck einige Jahre Wind und Wetter getragen wurde, zeigt diese Erreg-barkeit nicht mehr. Da es in unseren deutschen Alpen nicht an Gemsen fehlt und ein einziger guter Bock einen ziemlichen Büschel Haare als Bart hat, so besteht keine Schwierigkeit, sich dergleichen zu verschaffen.

Die Verhältnisse der Reibungselektricität sind seit Haüy an den Krystallen wenig studirt worden, und wäre wünschenswerth, dass sie mehr beobachtet würden, obwohl

sie zur Bestimmung der Species entbehrlich sind. *méthode,* sagt Hauy, *ne les réclame pas, il ne sont pas*] *pour la science; nous n'en avons pas besoin pour reconnaît minéraux, mais ils servent à nous les faire mieux connaît* Der Grund, warum man diesen Verhältnissen nicht Aufmerksamkeit geschenkt hat, liegt zum Theil darin, bekanntlich die Art der Oberfläche der Krystalle den rakter der Elektricität wechselt (eine glatte Fläche Quarz zeigt mit Wolltuch gerieben +Elektricität, matte und rauhe —Elektricität), dass dieser Char ebenso durch die Art des Reibzeugs gewechselt w kann (Quarz und Bernstein auf glatten Flächen mit Stöpsel von vulkanisirtem Kautschuk gerieben, er beide +Elektricität, während ein Stück Tuch am +Elektricität, am Bernstein —Elektricität hervorruft), Temperatur und die Beschaffenheit der Luft von Ei und dass die kurze Dauer der erregten Elektricität cher Probe keine sichere Bestimmung zulässt und auc Gebrauch der elektrisirten Hauy'schen Nadel leic rungen veranlassen konnte.

Einige der erwähnten Uebelstände, welche einer g mässigen Bestimmung hinderlich, lassen sich durch U einkommen beseitigen. Dieses betrifft namentlich di des Reibzeuges. Man hat bei Wolltuch bemerkt, da sich immer gleich verhält und ebenso Seidenzeug, u der gegenwärtigen Zeit, wo für dergleichen Gegens der Industrie die mannichfaltigsten Stoffgemische und S gate vorkommen, dürfte es sehr schwer sein, ein co gleiches Material dieser Art zu finden. Ich möchte vorschlagen, zum Reiben gewöhnliches *Hirschleder* anz den, welches ziemlich nahe die Effecte des Wolltuchs und gut zu handhaben ist. Mit Substanzen, welche unter allen Umständen immer dieselbe Elektricität a men, also auch (mit entgegengesetzten Zeichen) immer selbe hervorrufen, wie z. B. Kautschuk und Guttape sind begreiflicherweise keine Unterscheidungskennzei zu gewinnen.

Wenn man die Prüfung auf Reibungselektricität *mit glatten* natürlichen oder künstlichen Flächen, ans

oder Spaltungsflächen anstellt und zum Reiben Hirschleder wendet oder Lamellen mit Durchziehen zwischen den Fingern reibt, so kann man ohne anderen Apparat mit dem emshaar allein eine Gruppe der positiv-elektrischen und benso eine der negativ-elektrischen guten Isolatoren festellen, man kann ferner, wie ich früher gezeigt habe (dies. ann. L, 76) auf eine sehr einfache Art durch galvanische regung die Gruppe der guten Leiter unterscheiden, und t weiter an den schlechten Leitern und Isolatoren eine tte Gruppe, für welche das Fehlen der Kennzeichen der nannten Gruppen charakteristisch. Zur näheren Bestimmung mag Folgendes angeführt werden.

I. Gruppe der guten Isolatoren.

Sie wirken, für sich gerieben, sehr anziehend auf den Fühler.

1. Unterabtheilung: *Positiv-elektrische Isolatoren.*

Sie wirken, elektrisirt, abstossend auf den + Zeiger.

Beispiele: Calcit, Aragonit, Liparit, Baryt, (Cölestin brach), Brogniartin, Gyps, Anhydrit, Apatit, Quarz, Topas, Smaragd, Grossular, Vesuvian, Disthen, Orthoklas, lit, Turmalin, Axinit, Zirkon, Muskowit, Spinell, Alaun, einsalz etc.

2. Unterabtheilung: *Negativ-elektrische Isolatoren.*

Sie wirken, elektrisirt, abstossend auf den — Zeiger.

Beispiele: Talk, Schwefel, Operment, Bernstein, Asphalt.

II. Gruppe der guten Leiter.

Sie wirken, für sich gerieben, nicht anziehend auf den Fühler l belegen sich, mit einer Zinkkluppe gefasst und in Kupferiollösung getaucht, mehr oder weniger schnell mit metallischem pfer.

Beispiele: Graphit, gediegen Gold, Silber, Platin, Gait, Pyrit, Arsenopyrit, Chalkopyrit, Kobaltin, Smaltin, ignetit etc.

III. Gruppe der (relativ zu II.) schlechten Leiter (und schlechten Isolatoren).

Sie wirken, für sich gerieben, nicht oder nur sehr schwach auf den Fühler und belegen sich nicht mit Kupfer, wenn sie mit der Zinkkluppe gefasst in eine Lösung von Kupfervitriol getaucht werden.

Beispiele: Diamant, Cölestin, Almandin, Melanit, Biotit und Phlogopit, Ripidolith und Klinochlor, Pennin, Analcim Sphen, Antimonit, Hämatit, Franklinit, Zinkenit, Jamesonit, Chromit, Cuprit, Pyrolusit, Manganit, Philomelan, Hausmannit etc.

Will man die Art der Elektricität der Mineralien der zweiten und dritten Gruppe bestimmen, so muss man sie isoliren, welches gewöhnlich durch Befestigen mit Wachs oder Schellack am Querschnitt eines geeignet dicken Glasstabes geschieht, oder man drückt den Krystall in einen Wachskuchen, welchen man in einen kleinen, mit der Hand leicht zu fassende niedere Schachtel eingiesst. Die zu reibende Fläche muss frei, und ohne dass man das Wachs dabei berührt, gerieben werden können. Man nähert dann die Probe dem Fühler, und wenn dieser anschlägt, reibt man wiederholt und prüft mit den Zeigern.

Da es bei kleinen Krystallen oft bequem ist, sie in Wachs gedrückt und so festgehalten zu reiben, und man sie dadurch isolirt, so hat man, um zu sehen, ob sie in die Gruppe I. gehören oder sich ihr nähern, nur eine Stelle neben der geriebenen mit dem Finger zu berühren und dann die Untersuchung vorzunehmen. Gute Isolatoren verlieren dadurch ihre Elektricität nicht. Die Probeflächen sollen nicht gar zu klein und besonders bei Leitern wenigstens einige Linien gross sein. Bei der Prüfung mit dem Fühler ist wohl zu beachten, dass dieser nicht elektrisirt sei (etwa von einem vorhergehenden Versuch mit einem elektrischen Isolator). Um darüber sicher zu sein, berührt man ihn mit dem Finger oder besser mit einem Metallstück.

Beim Reiben ist ein gleichzeitiger Druck anzuwenden und möglichst schnell zu reiben. Das Hirschleder bindet man über ein in der Form eines Pistills oder Pfeifenstopfers

gedrehtes Holz *). Spaltungsblätter reibt man, wie schon gesagt, am besten durch rasches Durchziehen zwischen Daumen und Zeigefinger, nöthigenfalls mit Anwendung eines hirschledernen Handschuhs.

Die Leiter und Halbleiter verlieren oft die durch Reiben erregte Elektricität so schnell, dass auch ein Isoliren nicht zum Zwecke führt und viele dabei keine Spur von Anziehung am Fühler zeigen, hier ist also die Bestimmung der Art der Elektricität als Kennzeichen nur von untergeordnetem Werthe. Isolirt gerieben zeigt der Diamant deutlich + Elektricität, Argentit, Kobaltin, Pyrit und Antimonit - Elektricität; Galenit sehr schwach —; Hämatit, Magnetit, Kupfer, Platin, Palladium, Wolfram, Zinnstein, Rutil, Amalgam zeigen fast gar keine Elektricität. — Kupfervitriol und Eisenvitriol stehen der I. Gruppe nicht fern, sie werden isolirt + elektrisch, zeigen aber auch, wenn sie mit den Fingern berührt werden, deutlich das Abstossen des + Zeigers. Hauy giebt für sie — Elektricität an **). Da es nicht wahrscheinlich ist, dass er nicht glatte Krystallflächen untersucht habe, so dürfte diese Bestimmung durch eine weniger sichere von ihm befolgte Untersuchungsmethode veranlasst sein und bedürfen die damaligen Angaben überhaupt einer Revision. Möglicherweise sind auch, wie es leicht geschehen kann, die Flächen beim Reiben rauh geworden.

Auffallend war, dass der Cölestin gegenüber dem Baryt sich nur sehr schwach elektrisch zeigte. Die glattesten Flächen von Krystallen aus Sicilien, von Salzburg und Bristol verhielten sich so. Dolomit zeigt sich auch merklich schwächer als Calcit; Diopsid von Ala zeigt sich nicht elektrisch, die Varietäten von Zillerthal und Piemont gaben - Elektricität.

Ein ziemlich grossblättriger Muskowit von Aschaffenburg gab weder beim Reiben mit Hirschleder, noch beim

---

*) Wenn durch öfteren Gebrauch das Leder geglättet oder durch abfärbende oder sich abschuppende Substanzen verunreinigt ist, muss ein neues angewendet werden.

**) *Traité de Minéralogie. 2. ed. T. I. p. 257.*



Streichen mit den Fingern eine merkliche Spur vo
cität, während, wie oben angeführt, ein Muskowit
ton beim Durchziehen durch die Finger ausser
stark elektrisch wird, doch ist das auch nicht bei
geschnittenen Streifen von derselben Tafel gle
bestelektrischen geben eine Art von Klang bei
Streichen. Die Biotite von Monroe und aus Sibirie
sich bei solcher Behandlung fast ganz unelektrisch
der verwandte farblose Phlogopit von Oxbow in N

Ich habe in der III. Gruppe auch den Pyro
Manganit genannt, welche sonst bei den Physikern
Leiter gelten. Sie zeigen sich auch so, wenn ma
elektrisirten Fühler nähert, welcher nach dem Ber
gleich wieder abspringt, gleichwohl bringen sie
in Kupfervitriol nicht den galvanischen Strom her
Pyrit, Galenit, Magnetit etc., wie ich mich wiederh
zeugt habe. Während sich nämlich diese mit d
kluppe gefasst in Kupfervitriollösung fast sogleich
zendem Kupfer belegen, zeigt sich auf Pyrolusit u
ganit auch nach einer Minute keine Spur eines I
schlages. Was die Ursache davon, weiss ich nich

Nachstehende Salze, an welchen ich ebene
reiben konnte, zeigten sich sämmtlich + elektri
gehören zu den oben bezeichneten Gruppen I.
Die meisten wurden, der Kleinheit der Krystalle we
lirt gerieben und zu der Gruppe I. diejenigen
welche dann auch noch den + Zeiger deutlich a
wenn sie in der Nähe der geriebenen Stellen
Finger berührt wurden.

Zur Gruppe I. gehörig:

Schwefelsaures Kali.
Bittersalz.
Schwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak.
„ Kupferoxyd-Kali.
„ Kobaltoxyd-Kali.
„ Magnesia-Ammoniak.
Essigsaures Kupferoxyd.
Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk, ziemlich stark

Chlorsaurer Baryt.
Chorsaures Kali, stark.
Aepfelsaurer Kalk, ziemlich stark.
Struvit.
Taurin.

Zur Gruppe III. gehörig:

Dithionsaures Natron.
Schwefelsaures Nickeloxydul.
„ Nickeloxyd-Kali.
„ Magnesia-Kali.
„ Magnesia-Eisenoxydul.
Borax.
Borsaures Ammoniak.
Kali- und Natronsalpeter.
Chromsaures und doppelt-chromsaures Kali.
Chromalaun.
Pyrophosphorsaures Natron.
Traubensäure.
Kleesäure.
Citronsaures Natron.
Weinsaures Ammoniak.
Weinsaures Kali-Natron.
Zucker.

Sehr schwach oder gar nicht elektrisch zeigten sich:
Arseniksaures Kali und Natron.
Chlorwismuthkalium.
Doppelt-chromsaures Ammoniak.
Schwefelsaures Manganoxydul.
„ Eisenoxydul-Kali.
Unterschwefligsaures Natron.
Ammonium-Eisencyanür-Salmiak.
Kalium-Eisen-Cyanür und Cyanid.
Natrium-Eisen-Cyanür.
Nitroprussidnatrium.

Zusatz. Herr Prof. Bischof hatte die Güte, die besprochenen Gemshaare mikroskopisch zu untersuchen und Nachstehendes darüber mitzutheilen: „Die Haare des genannten Gemsbartes sind im Ganzen übereinstimmend



mit denen anderer Thiere, namentlich mit denen des Rehe und Hirsches gebaut. Sie besitzen ein ausgezeichnet en wickeltes Epithelium, welches besonders an der Spitz schon an den bekannten Querlinien leicht zu erkennen is und sich bei Behandlung mit Schwefelsäure in starke Schuppen ablöst. — Die fasrige Rindensubstanz ist dagege an diesen Haaren sehr wenig ausgebildet, ja sie fehlt viel leicht gegen den unteren Theil des Haares ganz und wir hier nur durch das Epithelium ersetzt. Wie immer ent halten die Rindenfasern auch hier das Pigment, daher dem auch diese Haare nur in ihren oberen zwei Dritteln schwarzbraun, in ihrem unteren Drittel nur mehr gelblich gefärbt erscheinen. Sehr ausgezeichnet sind diese Haar durch die starke Entwickelung der Marksubstanz, worin si aber, wie gesagt, mit denen des Rehes und Hirsches über einstimmen. Diese Marksubstanz geht, wie immer, nich ganz bis in die Spitze des Haares, welche auch hier nu aus Rindensubstanz besteht; allein gleich unterhalb de Spitze beginnt sie und ist bald so stark ausgebildet, das sie, wie gesagt, fast die ganze Dicke des Haares ausmacht Sie besteht aus ansehnlich grossen schwach polygonal gege einander gedrängten lufthaltigen Zellen, die eben wegen der gering entwickelten Rindenschichte in der untern Hälfte des Haares schon ohne Weiteres bei der Längen ansicht, natürlich aber auch auf einem Querschnitt, leich zu erkennen sind."

„Sollte also das entgegengesetzt elektrische Verhalten des oberen und unteren Endes des Haares mit seinem Bau zusammenhängen, so würde dasselbe etwa darauf be ruhen, dass in dem oberen Theile des Haares die pigmen tirte Rindenschichte, in dem unteren die lufthaltige Mark substanz vorherrscht."

„An den älteren nicht mehr elektrischen Haaren konnt ich keinen weiteren Unterschied wahrnehmen, als dass, wi auch schon ihr äusseres Ansehen zeigt, der Farbstoff i der Rindenschicht mehr abgeblasst ist."

„Die bekanntlich auch stark elektrischen Haare d Katze (wenigstens der von mir untersuchten) haben auc gegen andere Haare eine starke luftführende Marksubstan

zugleich doch auch eine viel stärkere Rindensubstanz
e Gemshaare."
Die stark elektrischen blonden Kopfhaare eines älte-
rauenzimmers, welche beim Kämmen, namentlich in
(trockner) Luft auseinanderfahren und stark knistern,
in ihrem Bau keine Eigenthümlichkeit, namentlich
nen, wie meistens den Kopfhaaren, die Marksubstanz."

LXVI.

ber Asterismus. Stauroskopische Bemerkungen.

Von

F. v. Kobell.

s d. Sitzungsber. d. Königl. Bayer. Akad. 10. Jan. 1863.)

. Rose hat in einer jüngst erschienenen Abhandlung
. Ann. CXVII, p. 632) die Vermuthung ausgespro-
dass der Asterismus durch kleine fremdartige Krys-
hervorgebracht werde, welche sehr zahlreich in einem
ren Krystall, dessen Structur ihre Lage bestimmt,
chlossen seien. Einen Fall dieser Art beschreibt er
nem Glimmer von Canada, welcher einen sechsstrahli-
ichtstern zeigt. — Eine solche Einmengung mag wohl
len die Erscheinung des Asterismus begünstigen, dass
er nicht die Ursache desselben ist, ergiebt sich schon
en Lichtstreifen, welche durch die reinsten Krystalle
Quarz, Gyps, Calcit etc. oft genug gesehen werden, so-
us vielen Beobachtungen von Brewster, Volger
von mir, welche Rose, da er sie nicht erwähnt, viel-
als eine andere Classe von Lichterscheinungen be-
nd ansieht. Wenn man aber nur die gewöhnlich vor-
menden Krystalle (ohne besondere Corrodirung oder
ng) berücksichtigt, so erklären sich die asterischen

Lichtlinien ohne alle fremdartige Einmengung durch die mannichfaltigen, je nach der Blätterschichtung oder sonstiger regulärer Aggregation entstehenden Streifungen und Unterbrechungen des Zusammenhanges, wie es Babinet angegeben, und das Vorkommen des Asterismus vervielfältigt sich, je mehr man diesen Verhältnissen Aufmerksamkeit schenkt. Für das Gesagte ist der Gyps besonders lehrreich. An Spaltungstafeln einfacher Krystalle ist sehr oft neben der gewöhnlichen Faserstructur eine Streifung nach der Axe sichtbar, und man sieht dann durch die klinodiagonalen Flächen ein Lichtkreuz mit Winkeln von 113° 46′ und 66° 14′. An Zwillingskrystallen (ein Individuum gegen das andere um 180° um die Hauptaxe gedreht) zeigt sich durch die dem Faserbruch entsprechende Streifung ein Kreuz von 132° 28′ und 47° 32′; kommt der Lichtstreifen rechtwinklig gegen die Axe noch dazu, wie öfters zu beobachten, so entsteht ein 6strahliger Stern mit 4 Winkeln von 66° 14′ und zwei von 47° 32′. In Ermangelung solcher Zwillingskrystalle darf man nur zwei Gypsplatten, welche sonst die erwähnte Streifung zeigen, nach dem Zwillingsgesetz auf einander legen. — Einen schönen regelmässig 6strahligen Stern beobachtete ich auch an einem ganz klaren Apatitkrystall aus dem Zillerthal durch die basischen Flächen, die Strahlen rechtwinklig zu den Seitenflächen des Prismas; einen 3- und 6strahligen Stern durch die Flächen eines klaren oktaëdrischen Diamants einen parhelischen Ring mit regelmässig vertheilten Flammenbildern an einem sibirischen Beryll durch die basischen Flächen des Prismas.

Ich habe nun auch am Gyps das Klinodoma von 143° 44′ im Stauroskop untersuchen können. Wird seine Kante vertical eingestellt, so beträgt die Drehung des Kreuzes auf beiden Flächen gleich, 14—17°.

Das gelbe Cyaneisenkalium macht, wie ich früher gezeigt habe, im optischen Verhalten eine Ausnahme von den Krystallen des quadratischen Systems, indem auf den basischen Flächen das Kreuz im Stauroskop um 33° und 57° gegen die Seiten des Quadrats gedreht erscheint, merkwür

digerweise verhalten sich die isomorphen Krystalle des Kalium-Osmium-Cyanür ($OsCy, 2.KCy + 3.HO$), welche mir von Dr. A. v. Martius mitgetheilt wurden, genau ebenso.

LXVII.
Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Von

J. G. Gentele.

(Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, p. 120.)

c) Von den Hydrosupercarbüren der Formel $CH_2 + 2.CH$.

Ausser den nun angeführten Typen von Kohlenwasserstoffen, die der Kohlensäure und Oxalsäure entsprechen, muss es eine Reihe von Kohlenwasserstoffen geben, die dem Typus der Mesoxalsäure

$CO_2 + 2.CO, HO$ angehören, also

$CH_2 + 2.CH$ sind.

Wenn die Mesoxalsäure daher

$CO_2 + 2.CO, HO$ ist, so ist

$CH_2 + 2.CO, HO$ ihr Aether,

$CH_2 + CO, CH, 2.HO$ ihr Alkohol,

$COH + 2.CO$ und

$COH + CO, CH, HO$ ihr Aldehydalkohol.

Sie sind nun eine neue Art Glykolalkohole, die man etwa *Glykosalkohole* nennen könnte. Da es geschichtete Glykolalkohole giebt, so kann man schliessen, dass es auch solche Glykosalkohole geben werde, wie z. B. von

$CH_2 + 2.CH + CH_2 + CH, CC_2H_3$,

$CH_2 + CO, CH + CH_2 + CO, CC_2H_3, 4.HO$,

$CH_2 + 2.CO + CH_2 + CO, CC_2H_3, 3.HO$.

Die Bernsteinsäure und die mit ihr homologen reducirten Aldehydoxalsäuren lassen sich als Säuren dieser Art betrachten, die Bernsteinsäure als

$$CO_2 + CO, CH + CO_2 + CO, CC_2H_3, 2.HO.$$

Hierbei möge man bemerken, dass dem Alkohol $CH_2 + 2.CO, HO$ nur 1 Atom, dem $CH_2 + CH + CO, 2.HO$ dagegen 2 Atome HO zugehören.

Der Sauerstoffgehalt und die Sättigungscapacität dieser Alkohole im Verhältniss dazu ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

1) $CH_2 + 2.CO, HO.$ $C_2H_3O_3.$
2) $CH_2 + CO, CH, 2.HO.$ $C_2H_4O_3.$
3) $CH_2 + 2.CO + CH_2 + CO, CH, 3.HO.$ $C_6H_8O_6.$
4) $CH_2 + 2.CO + CH_2 + CO, CC_2H_3, 3.HO.$ $C_8H_{10}O_6.$
5) $CH_2 + 2.CO + C(C_4H)_2, 2.CO, 2.HO.$ $C_{14}H_6O_6.$
6) $CH_2 + 2.CO + C(C_4H)_2 + CO, CH, 3.HO.$ $C_{14}H_8O_6.$
7) $CH_2 + CO, CH + C(C_4H)_2 + CO, CH, 4.HO.$ $C_{14}H_{10}O_6.$

Aldehydalkohole.

8) $COH + 2.CO + CH_2 + 2.CO, HO.$ $C_6H_4O_6.$
9) $COH + 2.CO + CH_2 + CO, CH, 2.HO.$ $C_6H_6O_6.$
10) $COH + 2.CO + C(C_4H)_2 + 2.CO, HO.$ $C_{14}H_4O_6.$
11) $COH + 2.CO + C(C_4H)_2 + CO, CH, 2.HO.$ $C_{14}H_6O_6.$

Aldehyde.

$COH + 2.CO,$
$COH + CO, CH,$

von $C(C_4H)_2, 2.CO, HO$ etc. kann es kein Aldehyd geben.

Wie man ersieht, giebt es hier sowohl 2- als 3 säurige Alkohole, und das *Glycerin* entspricht nicht *allein dem Alkohole* Nr. 3, *sondern auch alle seine chemischen Verhältnisse lassen sich nach der Annahme dieser Constitution erklären.* **Dass es auch** *die Aether dieser Alkohole geben müsste, ist klar.*

Ich will nun bei der Annahme, das Glycerin sei der Alkohol Nr. 3

$$CH_2 + 2.CO, HO + CH_2 + CO, CH, 3.HO,$$

seine Derivate und Verbindungen theilweise hier anführen. *Ich glaube nicht, dass es möglich ist, ihre Entstehung auf eine andere Weise eben so klar zu deuten, wenn es auch mühsamer ist, die obige Formel statt der nichtssagenden* $C_6H_8O_6$ *zu schreiben.*

Beispielsweise hat man:

$CH_2 + CBr + CO + CH_2 + CO, CH, 2.HO$

Monobromhydrin. Alkoholäther.

$CH_2 + 2.CBr + CH_2 + CO, CH$

Epibromhydrin. Aether.

$CH_2 + 2.Br + CH_2 + CO, CH, 2.HO$

Dibromhydrin. Alkoholäther von b.

$CH_2 + 2.CBr + CH_2 + CBr, CH.$

Tribromhydrin, Aether.

Bekanntlich giebt auch der Bromäther der der Ameisäure homologen Reihe keine Alkohole.

Verbindungen mit Sauerstoffsäuren.

1) *Mit einbasischen:*

$(CH_2 + 2.CO + CH_2 + CO, CH)2.HO + (CO_2 + COC_2H_3)$

Glycerin — HO. Essigsäure — HO.

Acetin. Die 2 Atome HO können nun noch durch Säuren, 2.MO, 2 Aether vertreten werden.

$(CH_2 + 2.CO, HO) + (CH_2, CO, CH)2(CO_2 + COC_2H_3)$

Diacetin.

At. HO kann nun noch durch 1 At. Säure, MO, oder nen Aether vertreten werden.

$(CH_2 + 2.CO + CH_2 + CO, CH)3(CO_2 + COC_6H_7).$

1 At. Glycerin — 3.HO + 3 At. Buttersäure — 3.HO.

Tributyrin, neutrale Verbindung.

2) Verbindungsweise mit *zweibasischen Säuren.*

$(CH_2 + 2.CO, HO) + CH_2 + CO, CH) + CH + CC_2H_3 + 2.CO_2 + CO.$ 1 At. Glycerin — 2.HO + 1 At. Bernsteinsäure — 2.HO = $C_{14}H_{10}O_{10}$.

3) Mit *dreibasischen Säuren:*

$(CH_2 + 2.CO + CH_2 + CO, CH)COC_2H_3 + + COC_2H_3, 3(CO_2 + CO).$

1 At. Glycerin — 3.HO + 1 At. Citronsäure — 3.HO.

In h kann noch 1 At. HO durch eine Säure, MO oder nen Aether vertreten werden.

Die *Glycerinphosphorsäure* entspricht dem Acetin, aber ist eine dreibasische Säure, die sich doch nur mit einem lkohol verbunden hat. Sie ist also:

$CH_2 + 2.CO, PO_5, 2.HO + CH_2 + CO, CH, 2.HO.$

Sie sättigt 2 At. Basis wegen der 2 At. HO der Phosphor-säure.

Die *Glycerinschwefelsäure* dagegen ist

$$CH_2 + 2.CO, HO + CH_2 + CO, CH, 2.SO_3.$$

Sie sättigt durch ihren Alkohol 1 At. Basis; aber die Salze sind äusserst unbeständig gegen Ueberschuss an Basis und HO, indem sie die Schwefelsäure entziehen, wo der Aether sein HO wieder aufnimmt, und der Alkohol restituirt wird.

Da die *geschichteten Glykoläther sich mit ein und mehreren Atomen Säure verbinden können, so kann man daraus schliessen dass es auch hier der Fall sein werde.* Es lässt sich der Analogie wegen denken, dass sich ein *dreisäuriger Doppelalkohol statt mit* 3 mit 6 At. *Essigsäure zu einer Aethersäure verbindet und eine dreibasische Säure* giebt; ferner mit 2 und 3 Atomen einer 2basischen Säure, mit 2 und 3 Atomen einer 3basischen Säure, deren Sättigungscapacität leicht zu berechnen ist. Diesen *Glykosäthersäuren* entsprechen dann die Aldehydsäuren derselben Glykosaldehyde, deren Zusammensetzung und Sättigungscapacität ebenfalls leicht zu berechnen ist. Im Allgemeinen werden diese Aethersäuren beim Behandeln mit Basen die Glykosalkohole und die Säuren liefern; ob aber die Aldehydsäuren dieser Art, z. B.:

$$COH + 2.CO, CO_2 + COC_2H_3, HO,$$

ähnlich den entsprechenden Glykolsäuren zerfallen wird muss erst untersucht werden. Aus der vorstehenden unbekannten Säure müsste dann entstehen z. B. mit KO und HO:

$$2(COH + 2.CO + CO_2 + COC_2H_3, KO) + 2.KO + 2.HO =$$

$$= 2(CO_2 + COH) + (COH + COH, 2.KO) +$$

Aldehydsaures Kali.

$$+ 2(CO_2 + COC_2H_3, KO).$$

Essigsaures Kali.

Die Aldehydsäure enthielt auf 1 At. Aldehyd 2 At. Ameisensäure. Wahrscheinlich hat die Zersetzung derselben auf diese Art statt.

So wie man mit der von mir gegebenen Formel für das Glycerin sein chemisches Verhalten erklären kann, so ist es der Fall mit $CH_2 + 2.CO, HO$, wenn man annimmt dass dieser Glykosalkohol in folgenden Verbindungen enthalten sei.

Man hat:

$$3(CH_2 + 2.CO + HO) + CH_2 + 2.CO$$

Alkoholäther $= C_{12}H_{11}O_{11}$ = *Rohrzucker*.

$$4(CH_2 + 2..CO, HO) \text{ oder}$$

$$CH_2 + 2.CO, HO, \text{ Alkokol},$$

Traubenzucker $= 4.C_3H_3O_3 = C_{12}H_{12}O_{12}$,

terer geht durch Aufnahme von 1 *At. HO in den letzteren* *er*.

id $3(CH_2 + 2.CO, HO) + (CH_2 + 2.CO) - 2.HO$

id $4(CH_2 + 2.CO, HO) - 3.HO =$

$CH_2 + 2.CO, HO + 3(CH_2 + 2.CO)$, *Aether-Alkohol*

= Caramel.

Gegen die Annahme dieser Zusammensetzung wird an einwenden, dass in ihr weder das Aldehyd des Alkols, noch der Alkohol selbst, noch die Kohlensäure zu erhen sind, in welche sich doch der *Traubenzucker* bei der ährung *spalten* soll, aber

1) *sind von Gewicht die schon gegebenen einfachen Gleichun- für Traubenzucker, Rohrzucker und Caramel unter einander.*

2) *Giebt jede dieser Zuckerarten durch Oxydation Producte, ren Beschaffenheit man mit Leichtigkeit voraussehen kann, wenn an das Verhalten der Glykolalkohole in Betracht zieht.*

Wirkt Kali oder weingeistiges Kali auf den Traubenzucker , so zerstört es ihn. Man wird erhalten nach der Gleichung:

$$2(CH_2 + 2.CO, HO) + KO =$$

$$= 2(CH_2 + CO)COH + CO_2, HO, KO =$$

$$= (CH_2 + CO, KO + CH_2 + CO + CO_2 + COH),$$

so den ameisensauren Glykolalkohol mit dem Glykolkali. bgeschieden von Kali ist es die Säure

$CH_2 + CO, HO + (CH_2 + CO + CO_2 + COH) = C_6H_6O_6$,

elche nur wegen des *Alkohols eine Säure ist.*

Wirken neben dem Kali oxydirende Substanzen ein, B. CuO, AgO, so möchte der Erfolg ein anderer sein. an würde haben:

a) $CH_2 + 2.CO, HO + O =$

$= (CH_2 + CO + CO_2) + HO$,

ien *neutralen kohlensauren Glykoläther*, oder

b) $(COH + 2.CO) + HO$,

das Glykosaldehyd, oder

c) $CH_2 + 2.CO,HO + 2O =$
$= COH + CO + HO, CO_2$,

d. h. *Glykolaldehyd*, HO und CO_2. Aber wie wir sahen, zersetzt sich $COH + CO$ in Berührung mit wässerigem Kali sofort in Glykolsäure, oder es wird $COH + CO$ sogleich weiter oxydirt, wo dann

$$COH + CO + CO_2 + CO, HO,$$

die Glyoxalsäure entstehen könnte, welche dann in Glykolsäure und Oxalsäure zerfällt. Welche von diesen Zersetzungen eintrifft, ist allerdings nicht ausgemacht.

Aber alle diese Zersetzungen ausser der zuerst angeführten mit Kali eintreffenden müssen auch bei der Einwirkung oxydirender Mittel allein auf den Zucker stattfinden.

Die erste Einwirkung der Salpetersäure ist ohne Zweifel folgende:

$$CH_2 + 2.CO,HO + O =$$
$$= CH_2 + CO,HO + CO_2.$$

Je nach den Umständen bildet sich nun durch weitere Oxydation

a) $COH + CO$, Glyoxal, das aber sogleich in

$$COH + COH + CO_2 + COH, HO$$

übergehen wird, oder

b) Oxalsäure, wenn sofortige weitere Oxydation eintritt.

Wenn die Ameisensäure mit einem Aldehyd verbunden ist, so lässt sie sich ohne Substitution ihres H in Oxalsäure oxydiren und diese in CO_2, wo dann das Aldehyd, z. B. bei Milchsäure, oder die dem Aldehyd entsprechende Säure zum Vorschein kommt.

Wirkt daher sogleich noch O auf die Glykolsäure, so hat man aus

$$COH + COH + CO_2 + COH, HO + O =$$

c) $= COH + COH + CO_2 + CO, HO, HO$,

Weinsäure und Wasser, oder

d) $2(COH + COH)CO_2 + CO, HO$, *Zuckersäure*, wobei *Oxalsäure zerstört oder frei geworden sein muss.*

Die Zersetzungsproducte dieser Säuren durch oxydirende Mittel sind nun *Oxalsäure und Ameisensäure, oder die Zersetzungsproducte dieser.* Blos Oxalsäure wird man nur

rhalten, wenn so viel O disponirt ist, dass das gebildete)OH + CO sogleich in CO_2 + CO, HO übergehen kann.

Die *Schleimsäure* von ganz gleicher Zusammensetzung ie die Zuckersäure ist wahrscheinlich glykolsaures Glyolaldehyd,

$$(COH + CO) + (COH + COH + CO_2 + COH, HO).$$

Die Glycerinsäure ist wahrscheinlich dieselbe Säure, onach die Schleimsäure von Glykosen herrührt, die den lykoläther CH_2 + CO, CH oder seinen Alkohol enthalten. ie muss dieselben Endproducte durch Oxydation geben ie die Zuckersäure.

Das Glykolid möchte der neutrale Aether,

$$CO + CH + CO_2 + COH, \text{ sein } = C_4H_2O_4.$$

lei seiner Bildung aus Weinsäure wird in

$$COH + COH + CO_2 + COH, HO$$

la Glied COH + COH in CO + CH reducirt, während die)xalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt. Dieser eutrale Aether, der der Kohlenoxydreihe angehört, verandelt sich nun mit wässrigem Kali nach folgender Gleiung in glykolsaures Kali:

$$CH + CO + CO_2 + COH, KO, HO =$$
$$= COH + COH + CO_2 + COH, KO,$$

ns so wie die weinsauren Salze, welche die Bestandtheile eines tomes HO verloren haben, und nun

$$CO + CH + CO_2 + CO, MO$$

d, sich wieder mit HO zu weinsaurem Salze regeneriren.

Auf der Hand liegt es, dass die durch Erhitzung veränderten Weinsäuren theilweise ebenfalls hierher gehören.

Man vergleiche das Verhalten des Benzoins gegen Kali. lier entsteht aus CO + CH + HO das Glied COH + COH.)as Benzoin giebt wohl mit Kali auch nach folgender ileichung:

$$CO + CC_{12}H_5, HO =$$
$$= COH + COC_{12}H_5$$

ittermandelöl, aber dieses zersetzt sich sofort oder sogleich ı benzoësaures Kali und Benzalkohol, oder in benzilsaures ali und Benzalkohol, wie oben angeführt wurde.

Anmerkungswerth ist auch, dass, während der Alkohol H_2 + COH, HO *sehr flüchtig* ist, ist dagegen der Alkohol

$CH_2 + CO, HO$ *schwerflüchtig*, *so auch wenn man* CO_2 *und* $CO_2 + CO, HO$ vergleicht. Aber analogerweise *müsste die Flüchtigkeit noch mehr verringert sein bei* $CH_2 + 2.CO, HO$ und $CO_2 + 2.CO, HO$, *was auch der Fall ist, denn die Verdampfungstemperatur des Traubenzuckers liegt schon über seiner Zersetzungstemperatur, so auch bei* $CO_2 + 2.CO, HO$.

Die Möglichkeit ist vorhanden, mit dem Traubenzucker solche Verbindungen herzustellen wie mit den Glykolen und dem Glycerin. Die in der Natur vorkommenden mit Zucker gepaarten Säuren sind wohl ohnediess schon solche.

Bei allen diesen für den Traubenzucker angeführten Zersetzungen war es nicht nöthig, in ihm *Methylverbindungen* anzunehmen. Aber auch bei der Bildung der Glykolsäure aus Essigsäure wird dasselbe zerstört. Man könnte also dessen Anwesenheit doch annehmen, und da man aus dem Zucker durch Gährung den Alkohol $COH + CHC_2H_4, HO$ erhält, so scheint *dieser einzige Umstand zu widersprechen, dass dem Traubenzucker die angenommene Formel zukomme.* Ebenso erhält man auch bei seiner trocknen Destillation *Essigsäure, Aldehyd und überhaupt Methylverbindungen. Aber das Auftreten höherer oder niedrigerer Kohlenwasserstoffe bei Zersetzungen in höherer Temperatur beruht nicht immer darauf, dass sie schon als solche in der zersetzten Verbindung enthalten waren, sondern sie werden erst gebildet. Diess sieht man deutlich bei der Bildung der Ameisensäure aus der Oxalsäure. Hier entsteht der niedrigste Kohlenwasserstoff* COH aus $CO_2 + CO, HO$, *indem aus dem Ganzen nach folgender Gleichung blos Kohlensäure, worin einer substituirte hervorgeht:*

$$2(CO_2 + CO, HO) =$$
$$= CO_2 + COH, HO + 2.CO_2.$$

Alle Bestandtheile ordnen sich so wie das Gleichgewicht der Affinitäten bei dieser Temperatur möglich ist. Wenn die Weinsäure bei der trocknen Destillation auch Essigsäure giebt, so beweist diess nur, dass $COH + COH$ in derselben Temperatur sich in $CH_2 + CO_2$ zersetzen kann, und $2.CH_2$ zersetzen sich wahrscheinlich mit $2(CO_2 + CO, HO)$ in

$$CO_2 + CO(CH_2 + CH)HO, \text{ d. h. Essigsäure,}$$
$$+ CO_2 + COH, HO, \text{ Ameisensäure.}$$

Daher wird auch die Zersetzung der Weinsäure mit der

lwasserstoffsäure hierher gehören, welche den H unter
eiwerden vom J leicht abgiebt, und welche unter Druck
d höherer Temperatur unter Bildung von Bernsteinsäure
olgt.

$$2((COH + COH) + (2.CO_2 + CO, HO)) + 4.HJ =$$
$$= ((CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO)) + 4.HO + 4J.,$$

Bernsteinsäure

bei also die Reduction der 2 Atome COH + COH in
$H + CC_2H_3$ statt hatte.

Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand später beson-
rs zu behandeln.

Bei der Umwandlung des Traubenzuckers durch Gäh-
ng in Glycerin, Weingeist, Kohlensäure, Milchsäure, Me-
setsäure u. s. w. müssen aber *ganz andere Processe zu Grunde
gen, als blosse Spaltungen.* Wäre im Traubenzucker schon
e Methylverbindung enthalten, derselbe also etwa

$$COH + CHC_2H_3, CO_2 + CO_2HO$$

einer besonderen Modification, so müsste daraus ohne
weifel *ohne vorausgegangene Gährung und ohne trockne De-
llation auf nassem Wege, wenn nicht Alkohol, so doch durch
ydation Aldehyd oder Essigsäure gewonnen werden können, was
er nicht der Fall ist.* Man erhält nur die besprochenen
rivate von $CH_2 + CH, COH + CO$, *Ameisensäure, Glykol-
ure, Oxalsäure, aber keine Essigsäure.*

Wirkt auf $2(CH_2 + 2.CO, HO)$ disponirter H ein, so
us $CH_2 + CO, CH, 2.HO$ entstehen können, welcher mit
m anderen Atome $CH_2 + 2.CO, HO$ das Glycerin

$$CH_2 + CO, CH, 2.HO +$$
$$+ CH_2 + 2.CO, HO \text{ giebt.}$$

*Diess ist ein Nebenproduct bei der weingeistigen Gährung des
ckers wie Pasteur nachgewiesen hat.*

*Auf dieselbe Weise scheint der Mannit zu entstehen, der sich
m Glycerin ähnlich verhält und*

$$CH_2 + CO, CH, 2.HO +$$
$$+ 3(CH_2 + 2.CO, HO) = C_{12}H_{14}H_{12}$$

n geschichteter Glykosalkohol sein könnte. In dieser
ormel wäre er 5säurig. Berthelot schied 4 Atome ab,
ei bei seinem Mannit, 4 bei Mannitan. Das Vorkommen
s Mannits mit *Traubenzucker ist sehr häufig.*

Wenn die Zersetzung von 2 Atomen

$$CH_2 + 2.CO,HO + CH_2 + 2.CO,HO$$

durch disponirten H und O zu gleicher Zeit erfolgt, so entsteht erst mit HO

$$CH + COH + CO + CH_2 + 2.CO,3.HO =$$
$$= COH + CO + CO(CH_2 + CH) + CO,3.HO$$

ein doppeltes Aldehyd der Glykolalkohole und daraus in Berührung mit Basen

$$COC_2H_3 + COH + CO_2 + COH, HO + 2.HO, \text{ Milchsäure.}$$

Diess ist die *Milchsäuregährung. Dass hierbei auch aus dem Aldehyd bei disponirtem O Essigsäure und Aceton entstehen könne ist klar.*

Wirkt mehr disponirter H ein, so entsteht wohl aus der Milchsäure die Metacetsäure, indem in dem ersten Gliede derselben das Aldehyd von

$$COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH,HO$$

der O durch H substituirt wird, so dass entsteht

$$CH_2 + CC_2H_3 = C_4H_5,$$

welches nun den H in

$$CO_2 + COH,HO \text{ zu } CO_2 + COC_4H_5,HO \text{ substituirt.}$$

Auf ähnliche Weise entsteht wohl weiter die Buttersäure. Ohne Zweifel lässt sich auch die Metacetsäure aus der Milchsäure durch Einwirkung von HJ darstellen, wie die Bernsteinsäure aus der Weinsäure.

Bei der Milchsäuregährung ist angenommen, dass besonders polarisirter O und H die Zersetzung bewirke. Bei der Glycerin- und Mannitgährung, Bernsteinsäuregährung, ist es nur H einsam. Bei *der weingeistigen Gährung wird es wieder O einsam sein, der sie bewirkt. Diejenigen Gährungsmittel, welche die ersteren Gährungen veranlassen, namentlich die rein reducirenden wie die Bernsteinsäuregährung, bewirken in dem Zucker niemals sogleich die weinige Gährung, während nur faulende Hefe, welche die Weingeistgährung nicht mehr bewirkt, aber nicht frische, die reducirenden Gährungen veranlasst. Die Ursache scheint die zu sein, dass in den proteïnhaltigen Stoffen erst Organismen entstehen müssen, ehe sie die Weingährung einleiten können und in der Hefe sie erst abgestorben sein müssen, wenn sie dieselbe nicht, sondern die reducirende Gährung bewirken soll.* Das Gleichgewicht der Affinitäten wird bei der weingeistigen

ung an dem Zucker durch disponirten O aufgehoben.
Wachsthumsprocess der Hefenpilze liefert den Sauer-
der bei dem anderer Pflanzen frei wird, und der
er nimmt ihn auf. Beide Vorgänge unterstützen sich.
*ildung der Hefe erfolgt daher nicht, ohne dass ein Körper
aufnimmt, ihre Lebenskraft ist zu schwach dazu, aber ihr
thum bedarf deswegen auch nicht das Licht, so wenig wie
chimmelpflanzen, die den organischen Körper, in dem sie
rn, zerstören,* wobei wohl immer CO_2 entwickelt wird?
Nimmt man also einen O an, der besonders polarisirt
d bei dem Wachsthum der Hefe frei wird, und der
in $CH_2 + 2.CO,HO$ nicht mit CO, sondern mit H ver-
t, so würde aus $2(CH_2 + 2.CO,HO) + O$ entstehen
$(CH + CH_2)CO + CO + CO + CO, 3.HO$ oder
$(COC_2H_3 + CO) + CO + CO + 3.HO$.
*Verbindung ist ein Glykolaldehyd mit einem Aldehyd der
oxydreihe. Sie muss sich sofort zersetzen nach der
ung:*

$$COC_2H_3 + CO + CO + CO + 3.HO =$$
$$= CHC_2H_3 + COH + CO_2 + CO_2 + HO + HO,$$

in *Aetherkohlensäure* und HO, welche Aetherkohlen-
aber sofort in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Das
tat dieses Vorganges ist dasselbe, als wenn $C_6H_6O_6$
spaltete, aber die Spaltung wird durch den O von zer-
m H veranlasst, den die Hefe aufnimmt, und HO
nach der Alkoholbildung wieder frei.

Neben dieser Gährung kann gleichwohl ein anderer
Hefe, der schon in Fäulniss begriffen ist, die Bildung
Glycerin etc. veranlassen. Es ist höchst wahrschein-
dass bei der weinigen Gährung die Bernsteinsäure in
elsäure übergeht, wenn nämlich der O etwa so be-
fen ist, dass er sich nicht blos mit H, sondern auch
CO verbinden kann.

Könnte man in $CH_2 + 2.CO,HO$ den O durch Cy er-
n, wie es wahrscheinlich bei den Glykolalkoholen der
ist, so würde man den Alkohol $CH_2 + 2.CCy,HO$ er-
n, der in $CO_2 + 2.CCy,HO$ übergeführt werden könnte.
agt sich überhaupt, ob nicht

$$CyAd, 2(CO_2 + 2.CCy, HO)$$

die Harnsäure ihren Ursprung davon hat. Dann wird bei de Diabetes die Erscheinung des Zuckers darin liegen, dass derselbe nicht wie unter normalen Umständen zu Bildung von CyAd, 2(CO$_2$ + 2.CCy, HO) verwendet wird; in diesem Falle müsste bei dieser Krankheit die *Harnsäureabsonderung vermindert werden.*

So viel steht fest, dass die Glykole und Glykosen der Oxalsäure viel näher stehen, als z. B. dem Alkohol. Wenn *Leimsüss* und *Leucin* z. B. *aus thierischen Körpern wie Leim erhalten werden*, wie z. B. durch Vitriolöl, so ist es ein Bestandtheil derselben. Es sind die Amide der reducirten Glykolaldehyde Säuren. Es ist kaum zweifelhaft, dass es eben solche entsprechende Derivate der Glykosalkohole giebt. Der Leim enthält vielleicht auch diese, wenn er ausser Leucin und Leimsüss auch Zucker liefert? Alles dieses giebt Stoff zu sehr interessanten Untersuchungen, aber so viel ist gewiss, dass ein genaues Studium der Verhältnisse des Zuckers, sie mögen nun meine Theorie bestätigen oder nicht, darlegen wird, dass die bisherige Auffassung seiner Constitution lange nicht die richtige ist, und man wird *so lange in der chemischen Pflanzen- und Thierphysiologie nur im Finstern herumtappen, bis man das Dunkel aufgehellt hat.*

Noch ist anzumerken, dass die Erscheinung der Hippursäure im Harn der grasfressenden Thiere wohl mit dem *Vorkommen solcher Glykolalkohole* zusammenhängt, die wie das Salicin mit dem Glykolalkohol

$$CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CO, 2.HO$$

dem Saligenin geschichtet sind, oder die einen benzoësauren Glykolalkohol enthalten, welche sich also im Heu, Gras etc. vorfinden müssen.

d) Von den Hydrocarbiden im Speciellen.

Sie entsprechen dem Kohlenoxyde oder substituirten Kohlenoxyden.

Ihre einfachste Formel ist daher:

CH + CH.

CO + CO, Aldehyd.

CO + CH, HO, Alkohol.

Das Carbid CH + CH sollte entstehen, wenn auf Holzgeist $COH + CH_2, HO$ wasserbildende und entziehende Körper einwirken. Es ist zwar auf diese Weise noch nicht hergestellt worden, aber Dumas und Peligot erhielten es, indem sie $COH + CH_2$ im trocknen Zustande durch glühende Röhren leiteten. Doch sind seine Eigenschaften nicht genau ermittelt worden.

Seine Derivate, wohin aber auch CO + CCl zu rechnen sind, sind theils unbekannt, nämlich CO + CH, HO, aber verbunden mit anderen Säuren oder Alkoholen fanden wir sie z. B. in der durch HAd reducirten Glykolsäure, als $Ad + CH, CO_2 + COH, HO$ *im Leimsüss;* ferner in der *Hippursäure*, in den *überhitzten weinsauren Salzen.* Ob der Einfach-Brom-Kohlenstoff CBr + CBr aus Weingeist herrührend, die substituirte Bromverbindung oder eine damit nur isomere sei, ist nicht ausgemacht, doch ist wahrscheinlich, dass diese Verbindung mit AgO in CO + CO, übergehen kann, dann aber mit 2.HO in $CO_2 + COH, HO$ zerfällt. Ebenso muss das Chlormethylas von Laurent CCl + CH sein. Es bildet sich bei der Zersetzung des Chloressigformäthers mit Kali nach folgender Gleichung:

$$COH + CH_2 + CO_2 + COC_2Cl_3 + 4.KO =$$
$$= (CH + CCl) + (CO_2 + COH, KO) + (CO_2 + COH, KO) + 2.KCl$$

Durch Einwirkung von HAd auf CCl + CH muss entstehen:

$$(CCl + CH + 2.HAd) = (CAd + CH) + HCl, HAd,$$

welche Verbindung von Cloëz auf eine andere Weise gewonnen wurde. Er zersetzte in zugeschmolzenen Röhren die Verbindung $CCl + CC_2H_4, HCl$ mit *Ammoniak in alkoholischer Lösung* und *erhielt so nach der Abscheidung des Salmiaks aus der Flüssigkeit einen amorphen Rückstand*, welcher durch Destillation mit Kali die Basen

$$CAd + CH \text{ und } CAd + CC_2H_3$$

gab, welche letztere das primitive Zersetzungsproduct von $CCl + CC_2H_3, HCl$ sein muss; die andere Base CAd + CH konnte nur durch Zersetzung der ersteren entstehen. Ihre

Bildung aus der ersteren bei der Destillation erfolgte wo-
nach der Gleichung:

$$CAd + CC_2H_3 + 2.HO =$$
$$= CAd + CH + COH + CH_2, HO.$$

Die Entwickelung des Holzgeistes wurde vielleicht deswegen nicht bemerkt, weil er, wie derselbe thut, mit Kali in ameisensaures Kali überging. Während diese Base $CAd + CH$ also für sich bestehen kann, und mit $CO_2 + COH, HO$ ohne Zweifel das Leimsüss giebt

$$= CAd + CH + CO_2 + COH, HO,$$

so wird sie durch Behandlung mit NO_3 in $CO + CH, HO$ übergehen, aber in dieser Form wird er vielleicht nicht lange bestehen, denn er wird sich mit HO nach der Gleichung $CO + CH, HO = COH + COH$ in das Aldehyd zersetzen, und dieses, wenn Gelegenheit dazu da ist, wie bei Gegenwart von NO_3 sogleich in Ameisensäure $CO_2 + COH, HO$ *wie auch gefunden worden ist.*

Wegen dieser Zersetzung von $CO + CH, HO$ haben auch die Säuren $CO + CH$, $CO_2 + CO, HO$, die überhitzte Weinsäure, in welchen HO des Kohlenoxydalkohols auch die Säure ersetzt ist, keine Beständigkeit, weder in ihren Salzen noch für sich. Sie zersetzen das Wasser und geben ihr der Kohlensäurereihe entsprechendes Aldehyd, das an dessen Stelle mit der Säure verbunden bleibt. Mit der Benzoglykolsäure verhält es sich ebenso. Auch mit dem Lactid, worin statt CH CC_2H_3 enthalten, und das

$$CO + CC_2H_3 . CO_2 + COH, HO \text{ ist.}$$

Andere Verhältnisse zeigen die durch H reducirten Aldehydsäuren wie die Bernsteinsäure

$$CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO),$$

wo diese Zersetzung durch HO nicht statthaben könnte, wohl aber durch disponirten O.

Weil die Derivate von $CH + CH$ weniger bekannt sind als $CH + CC_2H_3$, so wollen wir sogleich zu denjenigen Verbindungen übergehen, worin

1) 1 *Atom H durch ein Supercarbür oder ein Supercarbid vertreten ist, wie in $CH + CC_2H_3$, dem ölbildenden Gase C_4H_4*
Seine Derivate sind schon oben bei meinen Betrachtungen *über* die Reduction der Aldehyde angeführt worden.

Ebenso wurde die Zersetzung dieser Art Kohlenwasserstoffe, in denen ein Theil H durch Chlor, Brom ersetzt worden ist, des sogenannten Bromäthylens $CBr + CC_2H_3, HBr$ in den Glykolalkohol besprochen, dessen Aether $CH_2 + CO$, wie die Untersuchungen von **Würtz** an die Hand geben, auch viel flüchtiger ist, als der Alkohol $CH_2 + CO, HO$; aber der Alkohol $CO + CC_2H_3, HO$, der durch Zersetzung von $CCl + CC_2H_3, HCl$ mit KO hervorgebracht werden könnte, exisirt vielleicht ebenfalls nicht, indem sich wahrscheinlich daraus entweder

$CO + CC_2H_3, HO = COH + COC_2H_3$, Aldehyd, oder
$2(CO + CC_2H_3, HO) = COH + CHC_2H_3 + CO_2 + COC_2H_3$
= Essigsäureäther, oder Glykolalkohol so bildet wie mit essigsaurem Silberoxyd. Man vergleiche auch das Verhalten des Benzoins $CO + CC_{12}H_5, HO$, der einzige bekannte Alkohol dieser Reihe, der für sich bestehend bekannt ist.

Da die Verhältnisse dieser Alkohole und ihre Derivate sowohl in freiem Zustande als in Verbindungen an mehreren Orten schon berührt ist, so bleibt nur übrig, ihr Verhalten gegen Säuren zu untersuchen, welche einer Desoxydation fähig sind, oder sehr grosse Affinitäten äussern, denn andere scheinen ohne Wirkung auf sie zu sein.

Kommt $CH + CC_2H_3$ mit $2.SO_3, 2.HO + x.HO$ in Berührung, so kann sich durch Zersetzung von HO bilden:

$COH + CHC_2H_3 + SO_3 + SO_3, HO$, *Aetherschwefelsäure*,

aus welcher der Alkohol $COH + CHC_2H_3, HO$ wieder hergestellt werden kann, aus welchem $CH + C_2H_3$ durch Einwirkung von Schwefelsäure entstanden ist. *Wenn also letztere Verbindung oder* $CH + CC_2H_3$ *aus Alkohol entstehen soll, so wird eine concentrirtere Säure einwirken müssen, welche Wasserbildung durch Reduction veranlasst.*

Von *wasserfreier* Schwefelsäure wird die Verbindung $CH + CC_2H_3$ anderweitig zersetzt. Sie wird reducirt und oxydirt nach folgender Gleichung:

$$CH + CC_2H_3 + 4.SO_3$$
$$= 2(CH + CO + SO_2 + SO_3, HO) =$$
$$= C_4, H_4, S_4, O_{12} = \text{Carbylsulfat.}$$

Diess ist also $CH + CO + SO_2 + SO_3, HO$, und enthält die

Elemente in demselben Verhältniss wie die *Isäthionsäure und Weinschwefelsäure* + $2.SO_3$.

Da die Säure das Glied $CO + CH$ *enthält, so kann sie in Berührung mit Wasser nicht beständig sein. Sie müsste sich nach der Regel zersetzen nach der Gleichung:*

$$CO + CH, SO_2 + SO_3, HO + 2.HO$$
$$= COH + COH, SO_2 + SO_3, 2.HO.$$

Allein die schweflige Säure nimmt an der Zersetzung nach folgender Zersetzung Theil:

$$2(CO + CH, SO_2 + SO_3, HO) + 4.HO$$
$$= COH + COH, SO_3, HO + CH_2 + COH + SO_2 +$$
$$+ 2.SO_3, 2.HO.$$

Es entsteht die Aldehydsäure $COH + COH, 2(SO_3, HO)$, aber 1 Atom HO in ihr ist durch $CH_2 + COH$, Holzgeist vertreten, und zugleich wird Schwefelsäure gebildet, die frei wird.

Diese mit dem Holzäther verbundene *Aldehydsäure ist eine Aethersäure, und zwar die Isäthionsäure, und daher einbasisch.*

Unter diesen Umständen ist es aber nicht zu verwundern, wenn die Isäthionsäure nicht wie die Weinschwefelsäure Alkohol giebt, obgleich sie auch nur einbasisch ist. Sie könnte etwa beim Schmelzen mit Kali *Ameisensäure und Holzgeist geben*, aber jedenfalls wird man daraus diese Säure durch schickliche Oxydation neben Schwefelsäure erhalten.

Die Isäthionsäure bildet sich auch bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alkohol und Aether. Hier erfolgt die Bildung durch Reduction von SO_3 und Oxydation von $(CH_2 + CH) = C_2H_3$ in $COH + CHC_2H_3$ ähnlich wie bei der Bildung von Glykolsäure aus Bromessigsäure.

$$COH + CHC_2H_3 + 2(SO_3, HO) =$$
$$= (COH + COH, SO_2, HO + CH_2 + COH, SO_2) + HO.$$

Wirkt der Dampf der *wasserfreien Schwefelsäure auf Aether ein*, so entsteht die sogenannte Aethionsäure. Sie entsteht aber auch bei Einwirkung von Essigsäure und daher aus C_2H_3. Sie entspricht einem unterschwefelsauren Glykolalkohol:

$$(CH_2 + CO + SO_3 + SO_2) + SO_3 + SO_3, HO.$$

Regnault's Aethionsäure ebenfalls entstanden bei der Behandlung von Alkohol mit Schwefelsäure und in der Flüssigkeit gefunden, welche Vingas $CH + CC_2H_3$ entwickelte, kann die angegebene Zusammensetzung nicht haben, wenn sie sich in Isäthionsäure und freie Schwefelsäure zersetzen soll, oder wenn die Aethionsäure wirklich gleiche Zusammensetzung mit der Isäthionsäure hat, so muss neben Schwefelsäure etwas anderes als Isäthionsäure entstehen. Diese Säure möchte aber etwa

$$CH + CC_2H_3(SO_3 + SO_2)HO,$$

so eine einbasische Säure sein, welche durch Kochen mit O wie im Barytsalz etwa in

$$CH + CC_2H_3, SO_2, HO + BaO, SO_3 \text{ zerfällt.}$$

Es ist anzumerken, dass die reducirten Aldehydsäuren r HO behalten, wie man aus folgenden sieht:

$$COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO), \text{ Aepfelsäure,}$$

$$CH + CC_2H_3 + 2.CO_2 + CO, HO, \text{ Bernsteinsäure,}$$

nd sie auch Anhydride geben.

Das Carbylsulfat ist wahrscheinlich das Anhydrid der Isäthionsäure, die $CO + CH, 2(SO_2, HO)$ sein müsste. Sie müsste daher auf

$$C_4H_4O_2, 4.SO_3 = 2(CO + CH + (2.SO_2, HO))$$

At. Basis neutralisiren, während man nur Salze von der Formel $CO + CH, SO_2, MO, SO_2, HO$ hergestellt hat. Aber a man das Barytsalz mit Hülfe von kohlensaurem Baryt, nd die anderen mit Hülfe des Barytsalzes hergestellt hat, erhielt man vielleicht nur saure Salze, denn wenn sie lige Zusammensetzung hat, kann sie nur eine sehr schwache äure sein, wie SO_2 selbst.

Einigermaassen vergleichbar mit diesen Zersetzungen nd die, welche in den Carbüren vor sich gehen, welche in äuren enthalten sind, die der Ameisensäurereihe angehören.

Die *Schwefelessigsäure* ist

$$CH_2 + CO, CO_2 + CO + 2(SO_2, HO),$$

lso ein oxalsaurer Glykolalkohol verbunden mit schwefliger Säure; hieraus erhellt zugleich die Beschaffenheit der Glykoläthersäuren. Dass auf dieselbe Weise aus der Essigsäure $CO_2 + CO(CH_2 + CH), HO$ auch die Säure

$$CH_2 + CO + (SO_3 + SO_2, HO)$$

entstehen könne, liegt auf der Hand; dann wird aber die Oxalsäure zerstört.

Die Schwefelbenzoësäure muss ebenso sein

$$C(C_4C_2H_3, C_4H) + CO + CO_2 + CO, 2(SO_3, HO),$$

es ist die der vorigen entsprechende Verbindung.

Der Unterschied der Einwirkung zwischen NO_5 und SO_3 a- Säuren ist der:

Die Salpetersäure würde bilden aus *Essigsäure*

$$CO_2 + CO(CH_2 + CH)HO + NO_5 =$$
$$= (CO_2 + CO + COH + COH), HO + HO,$$

Weinsäure, aber unter den Umständen, wo diess geschehen könnte, zersetzt sich auch diese in Ameisensäure und Oxalsäure oder ihre Zersetzungsproducte.

Aus *Benzoësäure* bildet sie die Nitrobenzoësäure, von der oben die Rede war

$$= COC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_3 + CO_2 + CO)HO,$$

es erfolgt also Substitution und Oxydation des Supercarbürs, wodurch es in einen Carbüralkohol übergeht, der sich mit NO_3 verbindet und mit der vorhandenen Säure, welche darum einbasisch wird. Es ist eine Aethersäure.

Bei der Anwendung von Schwefelsäure entsteht dagegen der Glykolalkohol durch blosse Substitution

$$CO_2 + CO(C_2H_3)HO + 2.SO_3 =$$
$$= CO_2 + CO + CH_2 + CO, 2(SO_2, HO) =$$
$$= CH_2 + CO + CO_2 + CO + 2(SO_2, HO),$$

eine weitere Oxydation bewirkt SO_3 nicht. Auch hier werden 2 At. O aber anders verwendet. Die Operation erfolgt unter Reduction von $2.SO_3 - 2O$, welche beide $2.SO_2$ dann mit dem neutralen Glykolalkohol verbunden bleiben. Bei $NO_5 - 2O$ bleibt blos 1 At. NO_3, welche aber auch mit einem anderen Alkohol der Kohlensäurereihe verbunden wird, und diese so hervorgebrachten Säuren sind daher nur einbasisch, während die vorigen zweibasisch sein müssen. So verhält es sich mit allen derartigen Säuren.

Das Verhalten der Carbide gegen Chlor, Brom, Jod ist folgendes:

$$CH + CC_2H_3, 2Cl =$$
$$= CCl + CC_2H_3, HCl,$$

dass indessen $CCl + CC_2H_3, HCl$ nicht $2(CH_2 + CCl)$ sei,

geht daraus hervor, dass KO nicht $CH_2 + CO$, sondern $CCl + CC_2H_3 + KCl, HO$ damit hervorbringt. Bei höherer Temperatur tritt mit KO, HO eine Umsetzung in $CH_2 + CO, HO$ ein.

Nachdem der Verbindung $CCl + CC_2H_3, HCl$ die Salzsäure durch HO entzogen worden ist, so ersetzt noch mehr Chlor in dem Rest den H, und es bildet sich sofort wieder derselbe Alkohol, in dem H durch Cl theilweise substituirt ist.

$$CCl + C(C_2H_2Cl, HCl.$$

Diesem wird nun durch KO wieder die Salzsäure entzogen, so dass $CCl + CC_2H_2Cl$ bleibt.

Bei weiterer Fortetzung dieses Verfahrens erhält man nach einander

$$CCl + C(C_2HCl_2)HCl - HCl \text{ und}$$
$$CCl + CC_2Cl_3, HCl - HCl,$$

nun aber nimmt diese letztere Verbindung $CCl + CC_2Cl_3$ noch 2 At. Cl auf und zerfällt in

$$CCl_2 + CCl + CCl_2 + CCl$$
$$= 2(CCl_2 + CCl) = 2(C_2Cl_3).$$

Diese Verbindung $CCl_2 + CCl$ entspricht offenbar der Oxalsäure. Ihre Bildung geht so vor sich wie die des Glykolalkohols und dann der Oxalsäure daraus. Sie erfolgt auch bei der Einwirkung von Chlor auf $CClH + CHC_2H_3$ dem Chloräther, nachdem endlich dem letzteren Substitutionsproduct $CClH + CClC_2Cl_3$ das letzte Atom H durch Chlor entzogen worden ist, womit dann die Verbindung ebenfalls in $(CCl_2 + CCl) + C_2Cl_3$ zerfallen ist.

Der Chlorkohlenstoff C_2Cl_3 *unterscheidet sich indessen von der Oxalsäure* $CO_2 + CO$ *gerade wie* $CH_2 + CH$. Er hat einen neutralen Charakter und ersetzt in Verbindungen sowohl den H als den O, ohne denselben andere Eigenschaften zu verleihen als das Carbür $CH_2 + CH$, so weit sie nämlich die *saure* oder *basische Natur* der *Producte betreffen*, wie aus dem Verhalten des Perchloräther $COCl + CClC_2Cl_3$ gegenüber dem Aether $COH + COC_2H_3$ und der *Trichloressigsäure* $CO_2 + COC_2Cl_3$, HO gegenüber der *Essigsäure* $CO_2 +$ $+ CO, C_2H_3$, *HO zu schliessen ist.*

2) *Wenn in den Carbiden* CH + CH *analog* CO + CO *zwei Atome* H *durch Supercarbüre oder -carbide ersetzt sind, wie z. B. in* $CC_2H_3 + CC_2H, CC_2H_3 + CC_4H$, *so können sie keine einfachen Substitutionsproducte mit O geben, welche einem substituirten Kohlenoxyde entsprechen.* Erfolgt eine Substitution des H in denselben durch Cl, so hat sie in den den O vertretenden Kohlenwasserstoffen selbst stattgefunden. Daraus folgt aber auch, dass es von ihnen keine Amidbase geben kann.

Indessen können diese *substituirten Kohlenoxyde durch Oxydation, Chlorirung, Bromirung,* z. B.:

$CC_2H_3 + CC_2H + O$ in

$COC_2H_3 + CC_2H$, einen *Glykoläther*, und

$+ 2O$ in $(COC_2H_3 + COC_2H)$, in ein *Aldehyd*,

in $CAdC_2H_3 + CHC_2H_3$ u. s. w. und in die entsprechenden *Chlor- und Bromverbindungen übergehen.*

Auch können solche Säuren existiren, welche diese Carbide als reducirte Aldehyde enthalten, wie

$CC_2H_3 + CC_2H + 2(CO_2 + CO, HO)$

die *Citraconsäure* u. s. w., aber die der Ameisensäure homologen Säuren lassen sich daraus nicht darstellen, ohne dass ein Kohlenwasserstoff ganz ausgeschieden wird, womit aber der Atomencomplex zerrissen ist. Aus

$CC_2H_3 + CC_2H + 2(CO_2 + CO, HO)$

ist es vielleicht auch möglich, durch Oxydation

$CO_2 + COC_2H_3, HO + CO_2 + COC_2H, HO + 2.CO$ oder $2.CO_2$ hervorzubringen, wodurch das Ganze in Kohlensäuren und substituirte Kohlensäuren überführt worden wäre. Ueber ihre Zersetzung durch Brom war schon oben die Rede. Siehe bei Citronensäure, wobei die sogenannte Bibrombuttersäure $CBrC_2H_3 + CBrC_2H_3, CO_2 + CO, HO$ entstand.

e) Von den Hydrosupercarbiden im Speciellen.

Die *Supercarbide* von der *Formel* C_6H, C_4H, C_2H *ersetzen wie die Supercarbüre in allen ihren Verbindungen die letztern,* oder H, oder O, in den *Kohlensäuren, Kohlenoxyden,* den H in den *Carbüren und Supercarbüren.* Durch sie entstehen *die Kohlenstoffverbindungen mit geringem H- und O-Gehalt*

erhältnisse zu C. Wenn das eine Atom H durch ein
;arbür ersetzt wird, so entstehen daraus z. B.
I_3), $C_4C_2H_3$, $C_2C_2H_3$, welche sich nun ebenso verhalten
ı, wie die Superbarbide selbst.

lle die vorerwähnten substituirten *Kohlensäuren* und
xyde, *substituirten Oxalsäuren*, *Alkohole*, *Aldehyde*, *Gly-*
kole etc. können nun in ihren Substitutionen 1 oder *meh-*
eser Carbide enthalten, die den O vertreten, und ihre
entspricht dann also entweder einer *substituirten Koh-*
: als Aldehyd, *Aether*, *oder Alkohol*, oder einen Aether-
stoff, *oder auf dieselbe Art einem substituirten Kohlenoxyde,*
ıer der angeführten classificirten chemischen Verbindungen.
nzige Unterschied zwischen den durch sie gegenüber
ırch Supercarbüre substituirten Verbindungen scheint
zu liegen, dass z. B., nachdem ein substituirtes Koh-
d, oder eine ganz oder theilweise substituirte *Kohlen-*
zu wirklicher Kohlensäure oxydirt wird, die Carbide
in Kohlenoxyde verschiedener Art oxydirt werden,
ı der Einwirkung der oxydirenden Substanz, so dass
$)_2, CO_2 + CO, HO$ oder auch nur Suboxyde davon
.en, wie etwa C_6O, C_4O, C_2O, welche zwar noch nicht
:h bekannt sind, während die durch Supercarbüre
uirten derartigen Verbindungen als Oxydationspro-
Glykolalkohole, Aldehyde, Säuren etc. liefern, wie
sehen haben, z. B. bei Schwefelessigsäure, und was
ɛydation eines substituirenden Carbids betrifft, bei
ılin.

h habe schon oben angeführt, *dass gewisse Beziehungen*
n den Körpern zu existiren scheinen, *welche einerseits*
ıil, Pikrinsäure und durch Kali bei Luftzutritt moderartige
:n bilden, wie in der folgenden Reihe, wo jene Verbindungen
ıls mit angeführt sind.

$H + COC_4H, CO_2 + COH + CO_2 + COH, HO$, Gallussäure, Aethersäure,

$+ CC_4H, 2(CO_2 + COH, HO)$, Pyrogallussäure, reducirte Aldehydsäure?

$H + COC_4H, 2.CO_2, 2.HO$, Gallhuminsäure,

$H + COC_4H, 2.CO_2, 2.PbO$, *mit 64,5* PbO,

$CC_4H + CC_4H, CO_2 + COH, HO$, Metagallussäure, reducirte Aldehydsäure
$(COC_4H + CHC_4H, CO_2 + CO) + CO_2 + CO, HO$, Rufigallussäure, Aethersäure
$(COH + CHC_4H + CO_2 + CO) + COH + CHC_4H, HO$, Katechin; der oxalsaure Alkohol $CHC_4H + COH$ mit demselben Alkohol
$CHC_4H + CO, HO$, Brenzkatechin, d. Glykolalkohol desselben
$COH + COC_4H$, Kinon, Aldehyd,
$COH + COC_4H + CO_2 + COC_4H, HO$, Melansäure,
andererseits giebt ein Theil von ihnen verschiedene Färbungen mit Metalloxyden. Das Anilin und der Indig geben ebenfalls Pikrinsäure und Chloranil, und das oxydirte Anilin veranlasst Färbungen wie etwa Abkömmlinge von Indig und Alizarin. Alle die hier aufgeführten Körper reduciren Metalloxyde sehr leicht. Es möchte wie gesagt die Zersetzung in einer Oxydation der Supercarbide bestehen, so dass aus

$$COH + COC_4H + CO_2 + COC_4H, HO \text{ leicht}$$
$$CO_2 + CO, C_4O \text{ oder } CO_2 + C_4O + HO + CO_2 \text{ etc.}$$

entstünde, oder auch $CO_2 + CO, HO + C_4H$, d. h. die Oxalsäure und das *moderartige Suboxyd*? Wenn man bedenkt, dass nicht $CO_2 + CO, HO$ aber $CO_2 + C_2O, HO$ schon verschiedenfarbige Verbindungen mit Basen giebt, und die Stickstoffverbindungen, die von $CO_2 + 2.CO, HO$ herrühren ebenfalls wie das Alloxan und Murexid, vielfache Farbenwechsel verursachen, selbst die Mellithsäure in ihren Stickstoffverbindungen, das Anilin, wenn es oxydirt wird, wo es wahrscheinlich in $C(C_4H)_2 + CO + CH_2 + CAd$, oder etwa in $C(C_4H)_2 + CAd + CH_2 + CO$ und
in $C(C_4H)_2 + CAd + CO_2 + CO, HO$
übergeht, so ist kaum an der Existenz eines solchen Verhältnisses und der Säure $CO_2 + C_4O, HO$, sowie folgegemäss des dazu gehörigen Alkohols und Aldehyds

$$CH_2 + C_4O, HO$$
$$COH + C_4O, HO \text{ u. s. w.}$$

zu zweifeln. Ohnehin lässt sich auch denken, dass in $(CO_2 + C_4O)HO$ und in der geschichteten

$$CO_2 + C_4O + CO_2 + C_6O + 2.HO$$

ı H **reducirt** werde, dann würden wohl die Reste

$COH + C_4O + COH + C_6O$ oder

$CO + C_4O + CO + C_6O, 2.HO$

so der Mellithsäure ähnliche Alkohole.

end das Verhalten der Supercarbide in den Ver-
, in denen sie H vertreten, bei ihrer Oxydation
bekannt übergangen werden muss, will ich hier,
*allussäure in der vorstehenden Reihe als einbasische
aufgeführt worden ist, mich über die auffallenden
en in der Auffassung der Sättigungscapacität der or-
Säuren äussern.* Die Gallussäure giebt mit KO,
, SrO, CaO nur Salze mit 1 Atom Basis. Dem-
; färben sich dieselben sehr bald bläulich oder
a die Gallussäure Kohlensäure aus den Basen
so ist es merkwürdig, dass sie sich mit Alkalien,
enthalten, nicht sättigen sollte, also 2 Atom freie
ıen Kali bleiben, wenn man sie für dreibasisch
ıs dann zersetzend einwirkt. Mit Bittererde, Blei-
cksilber wurden basische Salze erhalten, in denen
theils 3 Atom HO der Säure durch MO ersetzt
lagegen hält das ZnO Salz, SnO Salz 4 At. der
f 2 At. entferntes Wasser. Alle diese Resultate
ı sie vergleicht, rühren theils davon her, dass die
ie Säure in die zweibasische Aldehydsäure oxy-
$_4H + COC_4H, 2(CO_2 + COH, HO)$, in welchen nun
ı 2 Atome Suboxyd vertreten wird, z. B. Pb_2O,
O u. s. w.; theils vielleicht davon her, dass bei
ıss der Basis dieselbe Oxydation rasch an der
findet, und *man am Ende also mit einer veränderten
thun hat.* Das Verhalten des Eisenoxydsalzes
Kupferoxydsalzes zeigt diess ganz bestimmt, und
neuerte Versuche in dieser Hinsicht nöthig, weil
ate von Büchner unmöglich theoretisch annehm-

meiner Ansicht ist es unerlässlich, die Sättigungs-
solcher Säuren, welche so leicht die Metalle re-
wie die Gallussäure, Weinsäure und andere, mit
ls den schweren Metalloxyden zu bestimmen, bei
e Reduction *immerhin möglich ist.* Ebenso ist zu

berücksichtigen, dass alle Salze der Aldehydsäuren bei zu[...]
starkem Erhitzen, wie die der *Weinsäure*, *Milchsäure in di*[...]e
der reducirten Aldehydsäuren übergehen können, basische Salz[...]e
erscheinen dann, weil HO entfernt wird, *als normal*. Wen[...]n
Würtz neulich gefunden hat, dass die *Milchsäure* C_6H_6O[...]
nach mir $COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH, CO$ *zweibasisch* s[...]i,
so ist, da die Oxyde von Sn und Cu angewendet word[...]n
sind, zu vermuthen, dass die Glykolaldehydsäureverbindung[...]n

$$COC_2H_3 + CO + CO_2 + COH, Sn_2O,$$
$$COC_2H_3 + CO + (CO_2 + COH)Cu_2O$$

dabei entstanden sind, welche sich bei Gegenwart von HO wieder in Milchsäure generiren, wenn das Suboxyd abgeschieden wird, das sogleich HO zersetzt und den H wieder disponirt.

Wenn ferner in dem Chlormilchsäureäther

$$\underset{\text{Milchsäure} - HO}{(COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH)} + \underset{\text{Chloräther}}{(COH + CClC_2H_3)}$$

das Chlor durch 1 Atom C_4H_5 ersetzt werden konnte, so ist diess eben so wenig ein Beweis für die zweibasische Natur dieser Säure, als wie die Einführung von Aethyl in das Anilin oder in die Salicylsäure, vielmehr ist hier offenbar der Milchsäureäther

$$(COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH) + COH + CC_4H_5C_2H_3)$$

entstanden.

Die durch Heintz neuerdings vermittelst der Chloressigsäure und den Verbindungen

$$COH + CH_2, NaO,$$
$$COH + CHC_2H_3, NaO,$$

d. h. den Natronalkoholaten dargestellten *Methoxacetsäuren*, *Aethoxacetsäuren*, bei deren Bildung

$$COH + CH_2, COH + CHC_2H_3$$

und der O des Natrons zugleich an die Stelle von Cl ge[...]
treten zu sein scheint, sind offenbar, erstere die *Methoxac*[...]
säure $(CH_2 + CO + CO_2 + CO) + CH_2 + COH + HO$, u[...]
die zweite $(CH_2 + CO + CO_2 + CO) + CH_2 + COC_2H_6$, [...]
Es ist die Verbindung eines gewöhnlichen Alkohols [...]
Alkoholate mit dem Glykoläther des Supercarbids in[...]
Säure, der durch $CO_2 + CO$ neutralisirt ist. Der ein[...]
[...]t die Verbindung zur Säure und wohl auc[...]

Base. Hierbei ist freilich vorerst nicht zu bestimmen, mit welchem Alkohol die Säure, und mit welchem das Wasser verbunden ist.

Wenn auf diese Säuren oxydirende Körper einwirken, die den H oxydiren aber nicht substituiren, so wird entstehen aus der *Methoxacetsäure:*

$(CH_2 + CO) + CO_2 + CO$

$CH_2 + CO, HO$, *ein basischer oxalsaurer Glykolalkohol.* Und wenn dabei H theilweise durch O substituirt wird:

$(CH_2 + CO) + (COH + CO + CO_2 + CO)$, *glyoxalsaurer Glykolalkohol.*

$CH_2 + CO + 2(CO_2 + CO) + HO$, *zweifach-oxalsaurer Glykolalkohol, Aethersäure.*

$COH + CO + 2(CO_2 + CO, HO)$, *zweifach-oxalsaure Glykolaldehydsäure.*

$3CO_2 + CO, HO$, *Oxalsäure*, und so ähnlich mit der Aethoxacetsäure, nur werden hier auch Essigsäure auftreten u. s. f.

) Wenn $(CH_2 + CO + CO_2 + CO) + CH_2 + COH, HO$ das letztere Glied statt in $CH_2 + CO, HO$ in $COH + CO_2$ übergiebt; in diesem Falle sind noch möglich

$CH_2 + CO + (COH + COH + CO_2 + CO)$, *weinsaurer Glykolalkohol.*

Bei *Aethoxacetsäure,*

$$CH_2 + CO + (COH + COC_2H_3 + CO_2 + CO),$$

die entsprechende Verbindung, welche durch Oxydation wohl $COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO)$, *Aepfelsäure* geben wird.

(Schluss folgt.)

LXVIII.

Neue Bestimmungsmethode der Salpeter säure und salpetrigen Säure.

Wenn man eine mässig concentrirte Lösung von K auf eine Mischung von Zink und Eisen giesst, so e wickelt sich schon in der Kälte in Folge elektrolytisc Wirkung reichlich Wasserstoff. Eisen kann hierbei du Platin, Kupfer oder Zinn ersetzt werden, wobei jedoch Energie des Processes leidet. Der Zusatz eines salpet sauren oder salpetrigsauren Salzes zu dieser Mischung w von augenblicklicher Ammoniakentwickelung begleitet. Di Reaction hat A. V. Harcourt (*Journ. Chem. Soc. XV*, 3 als Erkennungs- und Bestimmungsmittel für Salpetersä und salpetrige Säure benutzt. Die zu prüfende Flüssigk wird auf ein kleines Volumen reducirt und in ein Pro röhrchen gegossen, worin sich 2—3 Grm. einer Misch von granulirtem Zink und geglühter Eisenfeilspähne be den (2 : 1); hierauf werden 5—6 C.C. starker Kalilös zugesetzt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Die gewö lichen Prüfungen auf Ammoniak können an der Oeffn des Reagensglases angewendet werden: 5 Milligrm. Salp gaben dem Verf. deutliche Reaction auf geröthetes Lakm papier. Noch feiner wird die Reaction, wenn man Quecksilberkaliumjodid anwendet. Die Mischung w 5—10 Minuten in mässigem Kochen erhalten und die e wickelten Gase in eine geringe Quantität verdünnter S säure geleitet, die Säure mit Kali übersättigt und mit ein Tropfen Kaliumquecksilberjodid geprüft; 0,001, 0,0005, sogar 0,0001 Grm. Salpeter gaben eine deutlich ro Färbung.

Da sich sämmtlicher Stickstoff bei dieser Reaction Ammoniak entwickelt, so eignet sie sich zu quantitati Bestimmungen. Die Destillation des Ammoniak wird einem Apparat vorgenommen, ganz ähnlich demjenigen, Fresenius für die Destillation desselben aus sei Salzen durch Kalkhydrat oder Kalilauge empfiehlt. I

Destillationsröhre, welche, durch einen Kühler gehend, das entwickelte Ammoniak in die Vorlage führt, giebt der Verf. einen kleinen Tubulus, der während der Destillation geschlossen ist, und durch den nach Beendigung derselben Wasser gegossen wird, um die letzten Antheile Ammoniak in die Vorlage zu spülen. Das Ammoniak wird in gemessener Normalschwefelsäure oder Oxalsäure aufgefangen, welche mit einigen Tropfen Lakmus versetzt werden; das Ende der Operation erkennt man daran, dass die aus dem Destillationsrohre abfliessenden Tropfen schon lange aufgehört haben, an der Berührungsstelle die vorgeschlagene Säure vorübergehend zu bläuen. Nach Beendigung der Operation wird die überschüssige Säure durch Normalkalilösung abgesättigt. Auffangen in Salzsäure und Fällen durch Platinchlorid kann selbstverständlich auch angewendet werden; doch giebt nach dem Verf. die volumetrische Methode vollkommen genaue Resultate. Dem Verf. ist bekannt, dass Franz Schulze dieselbe Methode bereits im Chem. Centralblatt 1861, p. 833 empfohlen hat; doch wendet Schulze platinisirtes Zink an, wofür der Verf. entschieden Zink und Eisen vorzieht.

Wenn Salpeter mit überschüssigem Kali, Zink und Wasser erhitzt wird, so entwickelt sich bekanntlich auch Ammoniak, aber die Umwandlung ist in diesem Falle unvollkommen: der Verf. erhielt nach dieser Methode nur circa ⅞ von dem Stickstoff des Salpeter als Ammoniak. Die andere Methode aber mit Zink und Eisen gab ihm genaue Resultate. [In dem citirten Aufsatz hat F. Schulze die Bedingungen angegeben, unter denen auch ohne Anwendung von Eisen genaue Resultate zu erhalten sind. D. Red.]

Eine Lösung von reinem Salpeter wurde bereitet und davon 10 C.C. zu jedem Versuch verwendet. Diese Quantität zur Trockne verdampft liess einen Rückstand = 0,3838 Grm. 1 C.C. der gebrauchten Normalsäure neutralisirt Ammoniak dessen Stickstoff = 0,002084 Grm.

In sechs Experimenten war die Anzahl der von dieser Säure erforderlichen Cubikcentimeter:

1) 25,7 2) 25,3 3) 25,3 4) 25,4 5) 25,4 6) 25,6

Mittel = 25,45 C.C. = 0,05304 Grm. Stickstoff = 13,82 p.C. Stickstoff. Die Theorie erfordert 13,86 p.C.

Mit salpetersaurem Baryt wurden gleichfalls genau Resultate erhalten, nicht ganz genaue mit salpetersaurem Bleioxyd; statt 8,45 p.C. wurden in 5 Versuchen erhalten 7,78, 7,83, 8,09, 8,28, 8,11.

Der Verf. vermuthet, dass aufgelöstes Blei nachtheili auf die Zinkoberfläche gewirkt hat, und empfiehlt in diesem Falle, das Blei zuvor durch schwefelsaures Alkali abzuscheiden.

LXIX.
Ueber unterbromige Säure.

Die schon seit Balard bekannten Anzeichen für di Existenz einer niederen Oxydationsstufe des Broms, welch nachmals weder Löwig, noch Fritzsche, noch Gay Lussac, noch Pelouze zu isoliren vermochten, habe Will. Dancer zu neuen Versuchen in dieser Hinsicl angeregt, und es ist demselben die Darstellung einer isoli ten wasserhaltigen unterbromigen Säure in der That g lungen (*Journ. Chem. Soc.* XV, 477).

Nachdem der Verf. das zu den Experimenten dienend Brom sorgfältig auf etwaigen Chlorgehalt geprüft und fr davon gefunden hatte, constatirt derselbe zunächst die ält ren Beobachtungen über die Entstehung einer bleichende Flüssigkeit, wenn Bromwasser mit *verdünnten* fixen Alkalie kohlensauren Alkalien, alkalischen Erden geschüttelt wir Eine Isolirung der Säure aus solchen Lösungen gelang an ihm nicht.

Wenn Bromwasser mit Ueberschuss von Silbernitrat lösung geschüttelt wird, so enthält die destillirte Flüssigkei viel Brom, zuletzt aber geht eine gelbe bleichende Lösun über. Destillirt man im Vacuo unter 50 Mm. Quecksilber druck, so siedet die Flüssigkeit bei 40° C., und das De *stillat*, frei von Brom, reagirt sauer, ist strohgelb und bleicht

Steigt jedoch die Temperatur bei der Destillation bis 60° C. so wird Brom frei.

Den Gehalt dieser wässrigen Lösung an unterbromiger Säure bestimmte der Verf. mittelst schwefliger Säure, indem er einerseits die entstandene Schwefelsäure, andererseits das Brom als Bromsilber wog, und fand, dass die Aequivalente von Brom und Sauerstoff in dem Verhältniss = 1 : 1, also $\dot{Br}$, stehen.

	Gefunden.				Berechnet.
Br	90,9	91	90,5	81,1	90,9
O	9,1	9	9,5	8,9	9,1

Bei dieser Wechselzersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd werden 46,74 p.C. des angewandten Broms in unterbromige Säure übergeführt. Bleibt die letztere mit der überschüssigen Silbersalzlösung einige Zeit in Berührung, so zersetzt sie sich allmählich und Bromsilber fällt nieder.

Ueber 60° C. zerfällt die unterbromige Säure in Brom und Bromsäure.

Auf ähnliche Weise kann man eine wässrige Lösung der unterbromigen Säure isolirt erhalten, wenn Bromwasser mit auf trocknem oder nassem Wege bereitetem Quecksilberoxyd geschüttelt und die Lösung bei 40 Mm. Quecksilberdruck destillirt wird. Durch wiederholtes Schütteln einer solchen Lösung mit Quecksilberoxyd kann man dieselbe so reich an unterbromiger Säure machen, dass in 100 C.C. 6,21 Grm. Brom = 6,83 $\dot{Br}$ enthalten sind, aber ein reines Destillat lässt sich daraus nicht abscheiden, denn diese concentrirte Lösung zersetzt sich schon bei 30° C., dem Siedepunkt der verdünnten unter 40 Mm. Druck.

Auch durch Schütteln von Bromwasser mit fein vertheiltem Silberoxyd lässt sich unterbromige Säure gewinnen, aber wenn die Lösung nur wenige Minuten mit dem Ueberschuss des Silberoxyds in Berührung bleibt, zersetzt sie sich; giesst man sie schnell ab, so zersetzt sie sich auch nach einiger Zeit, indem Bromsilber niederfällt, zum Beweis dass unterbromigsaures Silberoxyd gelöst war.

Wenn trocknes Quecksilberoxyd (durch Glühen des Nitrats bereitet) mit Brom in *zugeschmolzenen* Röhren bei 100° C. *behandelt wird, so besteht im Fall,* dass das Oxyd

im Ueberschuss ist, das Gemisch aus Quecksilberbromid, Quecksilberoxyd und unterbromigsaurem Quecksilberoxyd. Ist das Brom im Ueberschuss, so bildet sich kein unterbromigsaures Quecksilberoxyd, in beiden Fällen aber wird Sauerstoff frei.

Versucht man durch Einwirkung von Bromgas auf trocknes Quecksilberoxyd wasserfreie unterbromige Säure darzustellen, so gelingt diess weder bei — 18° C. noch bei mittlerer Temperatur; immer entwickelt sich nur Sauerstoffgas. Treibt man aus einer concentrirten Lösung unterbromiger Säure durch Luftleermachen Gas aus, so besteht diess bei gewöhnlicher Temperatur aus Luft und Sauerstoff bei + 25° C. aus Luft, Sauerstoff und Brom.

Schliesslich hat der Verf. noch Bestimmungen über die Löslichkeit des Broms in Wasser gemacht. Darnach lösen:

100	Th.	Wasser	von	+ 5°	C.	3,600	Grm. Brom.
100	„	„	„	+ 10°	„	3,327	„ „
100	„	„	„	+ 15°	„	3,226	„ „
100	„	„	„	+ 20°	„	3,208	„ „
100	„	„	„	+ 25°	„	3,167	„ „
100	„	„	„	+ 30°	„	3,126	„ „

LXX.
Ueber die Löslichkeit des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron.

Von

Clemens Winckler,

Hüttenchemiker zu Niederpfannenstiel bei Aue.

An die bis jetzt bekannten Lösungsmittel für Kupferchlorür — Salzsäure und Kochsalzlösung — reiht sich noch ein drittes an, welches in seiner Wirkung die *Lösungsfähigkeit* der vorgenannten Flüssigkeiten bedeutend *übertrifft*. Es ist diess das unterschwefligsaure Natron.

Uebergiesst man Kupferchlorür mit einer kalten Lö-
ung von unterschwefligsaurem Natron, so tritt sofort Gelb-
irbung ein und das Kupfersalz· löst sich zu einer klaren
elben Flüssigkeit auf, welche, vorausgesetzt, dass dem
upferchlorür keine freie Säure anhing, auch in der Koch-
tze unverändert bleibt. Bei langsamen Verdampfen schei-
n sich daraus Krystallrinden ab, deren grünlichgelbe
rbe auf Oxydation schliessen lässt; diese scheint jedoch
r in unbedeutendem Maasse einzutreten; wie denn auch
: Lösung selbst die vollste Beständigkeit besitzt. In der
lte mit Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure versetzt, wird
: Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem
tron nicht im Geringsten verändert, vorausgesetzt, dass
steres Salz nicht vorwaltete und sich gewissermaassen in
iem Zustande befand. Es scheidet sich dabei weder
hwefel ab, noch entwickelt sich schweflige Säure, ein
rhalten, welches bei der leichten Zersetzbarkeit der un-
schwefligen Säure auffallend erscheinen muss. Erwärmt
m jedoch die angesäuerte Flüssigkeit, so tritt bald Fäl-
ng von dichtem, schwarzen Kupfersulfür ein:

$$Cu_2Cl + NaO, S_2O_2 + HO = Cu_2S + NaO, SO_3 + HCl.$$

Hierbei entwickelt sich keine schweflige Säure, und
s schien zu beweisen, dass Kupferchlorür und unter-
ıwefligsaures Natron sich zu äquivalenten Mengen in der
sung vorfinden müssten. Um die Richtigkeit dieser Ver-
ıthung zu bestätigen, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Kupferchlorid wurde mit Zinnchlorid versetzt und das
ällte Kupferchlorür mit kaltem Wasser völlig ausge-
schen. Hierauf wurde dieses mit einer Lösung von
terschwefligsaurem Natron übergossen und nur so viel
n der letzteren zugesetzt, dass noch ein bedeutender
eil Kupferchlorür ungelöst blieb, welcher abfiltrirt wurde.
ne gewogene Menge des Filtrats wurde verdünnt, zum
chen erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt.
s abgeschiedene Kupfersulfür wurde abfiltrirt und als
pferoxyd gewogen; das Filtrat davon wurde in der Pla-
schale verdampft, mit kohlensaurem Ammoniak geglüht
d aus dem neutralen schwefelsauren Natron das unter-
ıwefligsaure Salz berechnet.

Es ergab sich, dass 100 Th. Lösung:

8,034 unterschwefligsaures Natron,

9,995 Kupferchlorür

enthielten. Diess entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.
Cu_2Cl	= 99,4	55,655	55,438
NaO, S_2O_2	= 79,2	44,345	44,562
	178,6	100,000	100,000

Hiernach löst also 1 Atom wasserfreies unterschwefli[g] saures Natron genau 1 Atom Kupferchlorür auf.

Diese Lösung eignet sich, da sie völlig neutral u[nd] der Oxydation nicht unterworfen ist, ganz vorzüglich da[s] bei Collegienversuchen die Reactionen des Kupferoxydu[ls] vor Augen zu führen. Mit Ammoniak giebt sie eine völl[ig] farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bald bläut; m[it] kaustischem oder kohlensaurem Alkali erzeugt sie ein[en] gelben Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, mit Schwef[el-] cyankalium und Ferrocyankalium weisse Niederschläge, m[it] Ferridcyankalium braunrothes Ferrocyankupfer, mit Jo[d-] kalium krystallinisches weisses Kupferjodür, mit zweifac[h] chromsaurem Kali gelbgrünes chromsaures Kupferoxy[dul]. Galläpfelaufguss giebt damit eine ungefärbte Mischun[g;] schreibt man mit derselben auf Papier, so werden d[ie] Schriftzüge beim Eintrocknen rothbraun.

Die Salze der edlen Metalle werden durch diese L[ö-] sung sofort reducirt. Platinchlorid wird damit zu Plat[in-] chlorür; aus Goldchlorid scheidet sie augenblicklich schwa[rz-] braunes Schwefelgold ab:

$$AuCl_3 + 3.Cu_2Cl + 3.NaO, S_2O_2 = AuS_3 + 6.CuCl + 3.NaO, SO_2.$$

Aus salpetersaurem Silberoxyd fällt die Lösung e[rst] Chlorsilber, dann schwarzes Schwefelmetall; Quecksilb[er-] chlorid färbt sich mit derselben lebhaft roth; im nächst[en] Augenblicke fällt rothes Schwefelquecksilber nieder, w[el-] ches nach einiger Zeit schwarz wird.

Die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaur[em] Natron lässt sich mit Wasser unbegrenzt verdünnen; Alk[o-] hol scheidet beide Salze daraus ab.

LXXI.
Ueber chromsaures Kupferoxyd.

Von

August Viefhaus.

Zur Darstellung desselben wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

20 Grm. KO 2.CrO_3 wurden aufgelöst und 9,4 Grm. KO,CO_2 zugesetzt; das entstandene Einfach-KO,CrO_3 mit 26 Grm. BaCl versetzt. Der hellgelbe Niederschlag von BaO,CrO_3 so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser weder auf Ba noch auf CrO_3 reagirte.

Zu diesem BaO,CrO_3 wurde eine Lösung von CuO,SO_3 + 5.HO zugesetzt und damit 3×24 Stunden digerirt, bei 30—35° R.

Der hellgelbe BaO,CrO_3 verwandelt sich nach einiger Zeit in einen schmutzig-orangefarbenen Bodensatz; die blaue Lösung wird grünlichgelb.

Die Lösung und der Niederschlag wurden nun getrennt und untersucht.

a) Niederschlag.

Ein Theil desselben in verdünnter Salpetersäure gelöst hinterlässt BaO, SO_3 als weisse Masse. Die salpetersaure Lösung ist hellgelb und wird heiss mit Natronlauge gefällt, einige Zeit gekocht, filtrirt, ausgewaschen und geglüht = 0,69 CuO.

Lösung und Waschwasser mit Essigsäure angesäuert und mit neutralem PbOĀ gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei 100° getrocknet = 0,95 PbO,CrO_3 = 0,302 CrO_3.

Zum neutralen Salz kamen auf = 39,7 CuO — 52,23 CrO_3, also: 39,7 : 52,23 = 0,69 : x = 0,908.

Es sind aber nur vorhanden 0,302 Grm. CrO_3, also ist das Salz ein basisches *Drittelsalz* = *3. CuO, CrO_3*.

Die salpetersaure Lösung dieses Niederschlages ist vollständig frei von BaO, demnach ist aller BaO, CrO_3 zersetzt.

Der Niederschlag ist unter Hinterlassung von BaO, SO_3 in Ammoniak-Ueberschuss mit grüner Farbe löslich und lässt sich durch vorsichtiges Zusetzen von NO_5 das basische Salz als ein brauner Niederschlag wieder erhalten, dasselbe ist aber wie hinten gezeigt wird, das Salz $3.CuO, CrO_3$.

b) Lösung.

Wie die salpetersaure Lösung des Niederschlages behandelt:

$$CuO = 0,33.$$

$$PbO, CrO_3 = 2,13 = 0,678\ CrO_3.$$

Also: $39,7 : 52,23 = 0,33 : x = 0,434$.

Es sind nun vorhanden: 0,678, also $434 : 678 = 2 : 3$.

Demnach die Lösung $1\frac{1}{2}$ saures Salz $= 2.CuO, 3.CrO_3$.

Ein Theil der Lösung wurde nun eingedampft, konnte jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden, dieselbe wurde syrupdick und trocknete weiter eingedampft zu einer dunklen Masse ein, die sich in Wasser wieder vollständig auflöste.

Die Lösung enthielt noch eine Spur SO_3, von nicht zersetztem CuO, SO_3 herrührend. Beim Eindampfen der Lösung wurden dieses als kleine blaue Krystalle erhalten, jedoch nur geringe Mengen.

Wird diese Lösung des $2.CuO, 3.CrO_3$ mit Am. bis zur Neutralität versetzt, so entsteht ein dunkelrothbrauner Niederschlag; derselbe ausgewaschen und untersucht ergiebt:

$$0,29\ CuO.$$

$$0,41\ PbO, CrO_3 = 0,13\ CrO_3.$$

$$39,7 : 52,23 = 0,29 : x = 0,38\ CrO_3.$$

Also ist das Salz (Niederschlag) abgesehen von der kleinen Differenz: $0,13 : 0,38 = 3.CuO, CrO_3$.

Dasselbe löst sich in Am. mit grüner Farbe auf, und durch vorsichtiges Zusetzen von NO_5 ist dasselbe aus der Lösung wieder zu erhalten.

Das Filtrat des obigen Niederschlages mit Am. bis zur Neutralität versetzt ist fast vollständig kupferfrei. Mit HS

ur eine Spur eines schwarzen Niederschlages. Mit Ferroyankalium nur eine schwach bräunliche Färbung.

Dasselbe ist abgedampft in langen Säulen krystallisirar, von *der Farbe wie saures chromsaures Kali und ist chromures Ammoniak.* Mit PbO, CrO_3 statt BaO, CrO_3 ist die)arstellung von chromsaurem Kupfer nicht möglich auf iesem Wege.

LXXII.

'eber eine zusammengesetzte Eisen-Kupfer-Kalium-Cyanverbindung.

Aus einer Lösung, die bei der galvanischen Versilberung ıgenwendet und hernach mehrere Monate ungestört stehen elassen war, erhielt W. J. Wonfor (*Journ. of the Chem. sc. XV, p.* 357) röthlichbraune Krystalle. Dieselben gehören dem regulären System an und sind Combinationen on Würfel und Oktaëder, im Gleichgewicht der Flächen s Mittelkrystalls (nach der Zeichnung des 'Verf. zu hliessen).

Das Salz verlor auf dem Wasserbade im Mittel 4,3171 p.C. 'asser.

Um Kupfer, Eisen und Kalium zu bestimmen wurde e bei 100° C. getrocknete Verbindung durch Nordhäuser :hwefelsäure zersetzt, das Kupfer zuerst durch Schwefelasserstoff niedergeschlagen, das Schwefelkupfer in Salpeterure gelöst, durch Kalilauge niedergeschlagen und als ıpferoxyd auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Das sen wurde oxydirt, als Eisenoxyd durch Ammoniak gellt und gewogen, das Kalium als schwefelsaures Kali beimmt.

Der Stickstoff wurde in bei 100° C. getrockneter Subanz nach der Will-Varrentrapp'schen Methode beimmt.

Die organische Elementaranalyse der bei 100° getrockten Substanz wurde *mit chromsaurem Bleioxyd* ausgeführt.

Hiernach wurden für die bei 100° getrocknete Su erhalten:

Eisen	10,617
Kalium	21,609
Kupfer	23,184
Stickstoff	17,287
Kohlenstoff	14,719
Wasserstoff	1,448
Sauerstoff	11,136
	100,000

Diese Resultate können durch folgende Berechr ausgedrückt werden:

	Atomgew.	Berechnet.
2Fe	56	10,113
3K	117	21,127
4Cu	126,8	22,896
7N	98	17,696
14C	84	15,168
8H	8	1,444
8O	64	11,556
	553,8	100,000

Das Salz im Normalzustande verlor, wie be 4,3171 p.C. Wasser im Wasserbade; hätte es 4,73 ve so würde diess 3 Aeq. entsprechen, und darnach wür Salz im Normalzustande 11 Aeq. Wasser in Summ halten, aber der Verf. ist in Folge einer Verbrennu *ungetrockneten* Salzes mit chromsaurem Bleioxyd g nur 10 Aeq. Wasser im Ganzen anzunehmen. De besitzt das Salz die Formel:

$$(3.KCy, 2.FeCy, 2.Cu_2Cy) + 10.HO.$$

Es ist diess dieselbe Substanz, von der Bolle dass sie sich aus einer zur galvanischen Versilberu gewandten Kupferlösung niederschlug, und die h Moldenhauer — wenn man sich auf die unvollst von ihm gegebene Analyse verlässt — durch Kocher Lösung von Kupfercyanür in einer Lösung von Ferr kalium dargestellt zu haben scheint.

LXXIII.
Notizen.

1) Trennung des Zinns vom Antimon.

Die von Fischer (Pogg. Ann. IX, 263 und X, 603) zuerst gemachte Beobachtung, dass Eisen aus kochenden Lösungen von Zinnsalzen kein metallisches Zinn ausfällt, hat Ch. Tookey (*Journ. of the Chem. Soc. XV*, 462) von Neuem geprüft, sie stichhaltig gefunden und diess Verhalten benutzt, um Zinn vom Antimon zu trennen, da letzteres vom Eisen ausgefällt wird. Der Verf. löst die beiden Metalle in Salzsäure unter Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure, verdünnt, setzt noch etwas Salzsäure hinzu und stellt ein dünnes Eisenblech in die Lösung. Wenn alles Eisen gelöst ist, wird viel kaltes Wasser zugesetzt und das gefällte Antimon auf einem Filter gesammelt und gewogen. Obwohl die erhaltenen Zahlen: 6,03 angewandtes Antimon, 6,02 wieder gewonnenes, für eine grosse Genauigkeit zu sprechen scheinen, so erhebt sich doch das Bedenken, ob das Gewogene blos Antimon, nicht auch der Rückstand aus dem Eisen war. D. Red.]

---

2) Anisöl-Chinin.

Eine Verbindung des Chinins mit Anisöl erhielt O. Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 382) als er 2 Th. Chinin und 1 Th. Anisöl in kochendem Alkohol gelöst hatte.

Die Verbindung bildet glasglänzende monokline Krystalle, $2 . C_{40}H_{24}N_2O_4 + C_{20}H_{12}O_2 + 4\dot{H}$, welche erst bei ihrer Zersetzungstemperatur (110°) nach Anisöl riechen, trocken erst über 100°, mit Wasser unter 100° schmelzen, sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, am leichtesten in Aether lösen. Von Wasser wurden die Krystalle gar nicht verändert, durch Salzsäure zerlegt.

Mit Phenylsäure, Kreosot, Pfeffermünz-, Kümmel- und Rosenöl, sowie mit Campher erhielt der Verf. keine Verbindungen des Chinins.

3) Oxycinchonin isomer mit Chinin.

Die nahe Beziehung des Chinins und Cinchonins in der Zusammensetzung veranlassten A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 379) zu versuchen, ob sich nicht das Cinchonin durch Addition eines Atoms Sauerstoff umwandeln lasse. Der Verf. hat nach den bekannten Methoden, die für solche Zwecke angewendet werden, in der That eine Base von der Zusammensetzung des Chinins erhalten, welche jedoch mit letzterem nur isomer, nicht identisch ist.

Es wurde salzsaures Cinchonin durch Brom in Bibromcinchonin, $C_{40}H_{22}Br_2O_2$, umgewandelt und dieses in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd oder besser weingeistiger Kalilauge längere Zeit gekocht. Nachdem das freie Kali mit Kohlensäure gesättigt worden, gab die eingedampfte Lösung an Wasser die löslichen Kalisalze, an Aether nur wenig ab. Der Rückstand, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, lieferte Krystallblätter der Base $C_{40}H_{24}N_2O_4$, welche der Verf. *Oxycinchonin* nennt. Analyse:

			Berechnet.
C_{40}	73,7	73,9	74,1
H_{24}	7,4	7,5	7,4
N_2			
O_4			

Die Base löst sich leicht in Säuren und liefert im Allgemeinen schwer krystallisirbare Salze; am besten krystallisiren das neutrale Sulfat und Oxalat. Zweifach-saure Salze konnte der Verf. nicht gewinnen.

Die Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak keine grüne Färbung, auch fluoresciren sie nicht.

Die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid einen *gelben* Niederschlag, der in heissem Wasser schwer, in

Alkohol und Aether nicht löslich ist. Er besteht aus $C_{16}H_{24}N_2O_4, 2.HCl + 2.PtCl_2$.

---

4) Zersetzung des Caffeïns durch Baryt.

Die schon früher bekannte Zerspaltung des Caffeïns durch Alkalien unter Bildung von Methylamin findet nach A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 360) auch vermittelst Barythydrat statt; es bildet sich dabei gleichzeitig eine neue Base, welche Strecker *Caffeïdin* nennt. Auf folgende Art wurde diese gewonnen:

Eine warme concentrirte Caffeïnlösung (1 Vol.) wurde mit einer kochend gesättigten Barythydratlösung (2 Vol.) in einem mit Kühlrohr versehenen Destillationsapparat längere Zeit im Sieden erhalten. Das Destillat enthielt Ammoniak und Methylamin, welche als chlorwasserstoffsaure Salze von einander durch Alkohol getrennt wurden. Der Rückstand wurde von dem während des Kochens abgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt und das Filtrat davon im Wasserbade concentrirt. Im Erkalten schieden sich farblose Krystalle von schwefelsaurem Caffeïdin aus, die sich bei Zusatz von Weingeist viel vermehrten. Dieselben sind nadelförmig, leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich und werden in Lösung durch Ammoniak oder Kalilauge nicht gefällt. Aber festes Kalihydrat scheidet aus ihrer Lösung das Caffeïdin in ölartigen Tropfen ab, die nicht unzersetzt destillirt werden können. In Wasser und Weingeist löst sich das Caffeïdin sehr leicht und ist daraus nicht krystallisirt zu gewinnen; in Aether ist es nur wenig löslich.

Die Zusammensetzung des Caffeïdins, aus der Analyse des Sulfats ermittelt, ist $C_{14}H_{12}N_4O_2$, und seine Entstehung erklärt sich daher so:

$$C_{16}H_{10}N_4O_4 + (2\dot{H} - 2\ddot{C}) = C_{14}H_{12}N_4O_2.$$

Auf welche Art die Entstehung des Ammoniaks und Methylamins erklärt werden müsse, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben, da *die neben dem Caffeïdin* in der Mutter-

lauge noch enthaltenen Zersetzungsproducte nicht weiter untersucht sind.

Nach dem Verf. findet in der rationellen Formel des Caffeïns, $\left.\begin{matrix} C_4N_2 \\ C_2O_2 \\ C_6H_4O_2 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2$, bei dem Uebergang in Caffeïdin eine Auswechselung von C_2O_2 gegen H_2 statt, und daraus erkläre sich die stärkere Basicität des Caffeïdins gegenüber der des Caffeins.

---

5) Verhalten des Chlors und Broms zu wasserfreien Säuren.

H. Gal hat vor einiger Zeit gezeigt (s. dies. Journ. LXXXVI, 507), dass sich die wasserfreie Essigsäure bei 100° durch Chlor in Chloracetyl und Monochloressigsäure zerlegen lässt.

Bei Fortsetzung seiner Versuche im Laboratorium von Cahours fand der Verf. (*Compt. rend. t. LIV, p.* 1227), dass das Brom selbst in der Kälte auf wasserfreie Essigsäure wirkt. Das Gemisch, sich selbst überlassen, erhitzt sich bald und entfärbt sich nach einigen Minuten. Wenn man in verschlossenen Röhren 2 Aeq. trocknes Brom mit 1 Aeq. wasserfreier Essigsäure auf 100° erhitzt, so geht die Wirkung fast augenblicklich vor sich und man beobachtet bald eine vollständige Entfärbung. Destillirt man alsdann im Kohlensäurestrom den Inhalt der Röhren, so geht eine bei 81° siedende Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des *Bromacetyls* hat, während der Rückstand in der Retorte beim Erkalten krystallisirt und die Zusammensetzung der *Monobromessigsäure* hat.

Das Brom wirkt daher ganz ähnlich wie das Chlor auf die wasserfreie Essigsäure:

$$C_8H_6O_6 + 2Br = C_4H_3O_2Br + C_4H_3O_4Br.$$

Man kann hiernach wohl schliessen, dass Chlor und Brom bei allen Säuren dieser Reihe eine ähnliche Zerlegung hervorbringen werden.

Erhitzt man wasserfreie *Benzoësäure* (1 Aeq.) mit 2 Aeq.
›om unter denselben Umständen, so werden letztere ohne
twickung von Bromwasserstoffsäuregas absorbirt, und
n beobachtet den charakteristischen Geruch des Bromben-
ls, der Verf. konnte aber bis jetzt dasselbe von der
rscheinlich mitentstandenen Monobrombenzoësäure nicht
nen.

Diese Wirkung des Chlors und Broms auf die wasser-
n Säuren war nicht vorauszusehen.

Eine Bestätigung derselben fand der Verf. in der Ein-
ung des trocknen Chlorwasserstoffgases auf wasserfreie
gsäure.

Unter dem Einfluss dieses Gases zerlegt sich die was-
eie Essigsäure in krystallisirbare Essigsäure und in
racetyl. Die Reaction ist sehr einfach; das Product
nnt bei 55° zu sieden und die Temperatur steigt regel-
sig auf 120°, wo sie constant bleibt. Im ersten Theil
Destillates kann leicht Chloracetyl nachgewiesen wer-
; der bei 120° übergehende Theil ist krystallisirbare
igsäure, welche in Eis erstarrte und die Zusammen-
ung $C_4H_4O_4$ hatte.

$$C_8H_6O_6 + HCl = C_4H_3O_2Cl + C_4H_4O_4.$$

Diese Versuche, in welchen sich das Chlor genau wie
orwasserstoff verhält, sind eine Stütze für die Ansicht
rhardt's, nach welcher das freie Chlor als Chlorchlorür
achtet werden muss.

Ferner folgt daraus, dass die wasserfreien Säuren sich
en Chlor, Brom und Chlorwasserstoff verhalten, wie
n sie durch Verbindung zweier Radicale entstanden
en. Die aus der Essigsäure neben Chloracetyl entste-
de Monochloressigsäure kann man betrachten als das
orür von Glykollyl, zufolge des Verhaltens gegen ko-
nde Kalilösung.

6) Neue Methode zur Darstellung reinen Wasserstoffsuperoxyds.

Wenn man nach F. Duprey (*Compt. rend. t. LV, p.* 736 durch destillirtes Wasser einen raschen Strom reiner Kohlensäure gehen lässt und von Zeit zu Zeit Baryumsuperoxyd zusetzt, so erhält man reines Wasserstoffsuperoxyd.

Ist so viel kohlensaurer Baryt entstanden, dass die Kohlensäure schwer durchstreichen kann, so decantirt man die klare Flüssigkeit, die alles Wasserstoffsuperoxyd enthält, und lässt durch sie aufs Neue Kohlensäure gehen; es entsteht in ihr noch mehr Wasserstoffsuperoxyd, wenn man mit dem Zusatz von Baryumsuperoxyd fortfährt.

Man erhält auf solche Weise an Wasserstoffsuperoxyd sehr reiches Wasser, das vollkommen rein und neutral ist und unter der Luftpumpe concentrirt werden kann. Bei der Darstellung muss darauf gesehen werden, dass der Kohlensäurestrom rasch genug ist, damit immer überschüssige Säure gegenüber den kleinen und allmählich zugesetzten Quantitäten Baryumsuperoxyd vorhanden ist. Auch muss das Baryumsuperoxyd fein gepulvert sein.

Die Kohlensäure wurde bei allen Versuchen des Verf. durch Flaschen geleitet, welche kohlensauren Kalk enthielten, und auf diese Weise vollständig gewaschen.

Man erhält Wasserstoffsuperoxyd eben so gut mit Sauerstoff- als mit Wasserstoffsäuren. Als bestes Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd fand der Verf. das übermangansaure Kali, welches sogleich entfärbt wird, wenn man es in Wasser giesst, das nur sehr geringe Mengen des Superoxyds enthält, wesshalb es wohl auch zur quantitativen Bestimmung desselben angewendet werden könnte.

---

7) Bleichen organischer Farbstoffe durch Wasserstoffsuperoxyd.

Chevreul (*Compt. rend. t. LV, p.* 737), welcher von Duprey eine Quantität Superoxyd erhalten hatte, machte damit einige Versuche über das Verhalten desselben zu

anischen Farbstoffen, namentlich zu Veilchensyrup, Lak-
tinctur und Abkochungen von Brasil- und Campecheholz.
Von 2 gleichen Volumen der Farbstofflösung wurde
er das eine als Normalflüssigkeit mit 1 Vol. destillirtem
ser gemischt; dem anderen Theil wurde ein gleiches
m nicht concentrirtes oxydirtes Wasser zugesetzt, wie
mittelbar nach Filtration des kohlensauren Baryts er-
n worden war. Dieses Wasser enthält eine Spur Baryt,
lkalisch auf den Farbstoff wirkt. Es zeigten sich
nde Erscheinungen:

	Nach 10 Minuten.	Nach 24 Stunden.	Nach 80 Stunden. Die Normallösungen hatten ihre Farbe behalten.
en-p	Wurde grün und gab unter schwachem Brausen fortwährend Sauerstoffblasen; Entfärbung nach dieser Zeit nicht merklich.	Vollständige Entfärbung, bedeckt mit Schaum. Die Normalflüssigkeit ohne Zweifel schwächer geworden, zeigte jedoch noch sehr entschieden Färbung.	Vollkommen farblos u. mit Schaum bedeckt.
ms-tur	Schien schwächer geworden zu sein; schwache Trübung durch gefärbten Baryt.	Entfärbung.	Ebenso, schwacher violetter Niederschlag.
holz-und	Rosenroth; keine merkliche Schwächung in der Farbe.	Entfärbung.	Ebenso, schwacher Niederschlag.
holz-und	Braunviolett, nach 10 Minuten merkliche Wirkung.	Hatte beträchtlich an Farbe verloren und war gelb geworden. Die Normallösung war orangeroth.	Ebenso, orangegelber Niederschlag, der durch concentrirte Schwefelsäure nicht roth wurde.

Das Wasserstoffsuperoxyd entfärbt also die Farbstoffe anischen Ursprungs wie Chlorwasser, jedoch langsamer dieses.

Dieser Mittheilung fügt Balard (a. a. O. p. 738) hinzu dass er sich bei seinen Vorlesungen in der Sorbonne öfter eines Wasserstoffsuperoxyds bediene, welches Barruel durch Einleiten von Kohlensäure in Wasser darstellt, in welchem Baryumsuperoxyd vertheilt ist.

8) Ueber die Färbung der Wasserstoffflamme durch Phosphor und seine Verbindungen,

sowie über das Phosphorspectrum und Anwendung desselben zur Auffindung des Phosphors in Vergiftungsfällen haben P. Christofle und F. Beilstein (*Compt. rend. t. LVI, p.* 399) folgende Versuche gemacht.

In einem Ballon von ungefähr 1 Liter Inhalt wurde Wasserstoff entwickelt, und am Ende der Entwickelungsröhre eine Platinspitze angebracht. Nachdem man sich überzeugt hatte, dass die Wasserstoffflamme keine Linien im Spectroskop gab, wurde in die Flamme eine Quantität Phosphor gebracht, die der in einem Streichhölzchen befindlichen Menge fast gleich war. Das Innere der Flamme nahm sogleich eine schöne smaragdgrüne Färbung an und zeigte im Spectroskop neben der Natriumlinie 2 prächtige grüne Linien $P\alpha$ und β, und zwischen der gelben Linie und diesen beiden grünen eine dritte grüne aber weniger deutlich sichtbare Linie γ. $P\alpha$ und β sind fast gleich intensiv, γ ist am schwächsten, α am stärksten. Von den 5 grünen Linien des Baryums zeigen 2 eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Phosphors. $P\beta$ und $Ba\delta$ correspondiren vollständig, $P\alpha$ und $Ba\delta$ sind nur durch 2 Theilstriche getrennt.

Auch bei öfterer Wiederholung der Versuche mit gewöhnlichem oder mit rothem Phosphor waren die Resultate immer dieselben; dieselben Erscheinungen zeigen auch phosphorige und unterphosphorige Säure, und es kann diese Reaction daher sehr gut zur Auffindung von Phosphor in Vergiftungsfällen angewendet werden.

Dusart (dies. Journ. LXX, p. 379) zeigte, dass der eigenthümliche Geruch des mittelst Eisen dargestellten

Wasserstoffs, sowie die grüne Farbe der Flamme desselben von Phosphor herrühre. Was nun die Färbung der Flamme anbelangt, so erhielten die Verf. mit Dusart übereinstimmende Resultate.

Sie lösten in obenerwähntem Apparat Eisendraht, welcher phosphorfrei sein sollte, mit Schwefelsäure statt mittelst Salzsäure, um etwa durch letztere bedingte Färbung zu vermeiden, und erhielten im Spectroskop mit dieser Flamme genau dieselben Linien wie bei Phosphor. Chemisch reines Eisen durch Reduction von oxalsaurem Eisenoxydul mittelst Wasserstoff erhalten, gab mit Schwefelsäure Wasserstoff, der vollkommen farblos brannte und keine Linien zeigte.

Es ist zu bemerken, dass das Phosphoreisen entweder durch Schmelzen von Eisen mit gebrannten Knochen, Kohle und Sand oder durch directe Einwirkung von Phosphor auf Eisen dargestellt, keinen Wasserstoff entwickelt. Das Eisen ist in dieser Verbindung vollkommen passiv. Wenn aber gegen einen grossen Ueberschuss von Eisen nur sehr wenig Phosphor da ist, so verflüchtigt sich derselbe, denn als die Verf. Phosphoreisen in einen Ballon brachten, in welchem mittelst Zink Wasserstoff entwickelt wurde, gab die Flamme die 3 charakteristischen grünen Linien des Phosphors.

Die Erscheinung scheint ähnlich der zu sein, welche das Antimon-Eisen zeigt, das mit Säuren keinen Wasserstoff entwickelt, sogleich aber an Antimon ziemlich reichen Wasserstoff liefert, wenn es in ein Gefäss gebracht wird, in welchem sich Wasserstoff entwickelt.

Endlich erwähnen die Verf. noch, dass der Verlust an Phosphor, welchen man beim Lösen von Eisen in einer Säure erleidet, für die Analyse nicht zu beachten ist.

---

9) Ueber den Schlamm in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken.

F. Kuhlmann theilt darüber Folgendes mit (*Compt. rend. t. LVI, p.* 171):

Als Berzelius 1817 das Selen in dem Schlamm Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckte, in we Schwefelkies aus den Kupferminen Fahlun's verb wurde, ist er der Entdeckung des Thalliums sehr nah wesen. Es ist in der That bemerkenswerth, dass Be lius in dem untersuchten Schlamm ausser dem Selen, ches mit sehr viel bei der Verbrennung mit fortgegang Schwefel gemischt war, Eisen, Kupfer, Zinn, Zink, Quecksilber und Arsenik nachwies, während er Tellu dessen Nachweis er die Untersuchung unternahm, finden konnte.

Nun haben aber genaue spectroskopische Untersu gen die Gegenwart des Thalliums in Kiesen der ver densten Länder dargethan und dennoch konnte Böt in Frankfurt (nach einer brieflichen Mittheilung an K mann vom 27. Decbr. 1862) das neue Metall in Schlamme folgender Fabriken nicht auffinden: Fabri Zwickau, wo Blende, Fabrik zu Aussig, wo Schwefel Fabrik zu Griesheim bei Frankfurt a. M., zu Nürn und zu Hellstädt, wo Kupferkiese verbrannt werden. gegen fand Böttger Spuren von Thallium in dem Schla einer Fabrik bei Aachen, in welcher gleichzeitig Bl und Schwefelkies, und in einer Fabrik bei Goslar, in Kupferkies verbrannt wird.

Die ausnahmsweise Ansammlung des Thalliums in Fabrik des Verf. erklärt derselbe auf folgende Weise:

Die durch Verbrennung von Kiesen dargestellte Sc felsäure ist zu gewissen Zwecken nicht brauchbar w ihres oft sehr beträchtlichen Arsenikgehaltes. Der musste desshalb, als er anfing statt des Schwefels Kie seinen Fabriken zu verwenden, vor der bisherigen I der Bleikammern eine neue, ziemlich geräumige Ka anbringen, in welcher sich durch Sinken der Tempe aus den von der Verbrennung der Kiese herrührenden G ausser den mechanisch mitfortgerissenen Theilen der we flüchtigen Bestandtheile, namentlich die arsenige Säur setzen konnte.

In dieser Kammer, in welche kein Wasserdampf strömt und die Schwefelsäure nicht wechselt, sammeln

natürlich bei einem täglichen Verbrauch von 3000 Kilogrm. Kies nach einigen Monaten beträchtliche Mengen arseniger Säure und Selen an; ausserdem ist darin bekanntlich Quecksilber, und in einzelnen Partien des Schlammes bis zu ½ p.C. Thallium gefunden worden.

Nach diesen Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dass das Thallium auch in dem Schlamme der obenerwähnten Fabriken zu Zwickau etc. aufgefunden werden könnte, wenn man sich an diesen Orten eines ähnlichen Verfahrens zur Reinigung der schwefligen Säure bediente, wie es der Verf. in seiner ersten Bleikammer vornimmt. Die negativen Resultate Böttger's erklären sich durch den Umstand, dass das Thallium in diesen Fabriken mit dem schwefelsauren Bleioxyd zusammenkommt, welches den Boden der Kammern bedeckt und mit diesem durch die sich fortwährend erneuernde Säure weggewaschen wird, sich also in der ersten Kammer nicht ansammeln kann, sondern je nach der Concentration der Säure in dieser gelöst bleibt. Die Absätze von schwefelsaurem Blei aus solchen Säuren können demnach nur so schwache Spuren von Thallium enthalten, dass diese selbst spectralanalytisch nicht mehr nachweisbar sind.

Es sei hier jedoch erwähnt, dass es Kiese giebt, die kein Thallium enthalten, wir wissen aus Lamy's Abhandlung, dass die in der Fabrik des Verf. verwendeten Schwefelkiese von Oneux bei Spa stammen, sie sind von Adern aus Blende und Bleiglanz bestehend durchzogen und geben ziemlich reichlichen Absatz von Thallium, während Schwefelkiese von Saint-Bel bei Lyon, welche weder Zink noch Blei enthalten, und welche der Verf. gegenwärtig verwendet, nur Spuren des neuen Metalls liefern.

---

10) Die schnelle Bestimmung der löslichen Sulfüre in der Rohsoda

wie sie H. Lestelle (*Compt. rend. t. LV, p.* 739) vorschlägt, gründet sich auf die Unlöslichkeit des Schwefelsilbers in Ammoniak, in welchem sich bekanntlich die meisten Silbersalze lösen.

Man wendet eine titrirte ammoniakalische Silberlösung an, die man erhält durch Lösen von 27,690 Grm. reinem Silber in Salpetersäure, Zusatz von 250 C.C. Ammoniak und Verdünnen mit Wasser zu 1 Liter. Jeder C.C. dieser Lösung entspricht 0,010 Grm. Einfach-Schwefelnatrium.

Die zu untersuchende Substanz wird in Wasser gelöst, Ammoniak zugesetzt und gekocht, während man die titrirte Silberlösung tropfenweise zufliessen lässt, und wenn man keinen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber mehr entstehen sieht, die Flüssigkeit abfiltrirt, zum Filtrat aufs Neue Silberlösung setzt und diess so oft wiederholt, bis im klaren Filtrat die Silberlösung nur noch eine ganz schwache Trübung hervorbringt. Bei Sodasorten, welche sehr wenig Sulfüre enthalten, wendet man eine verdünntere Silberlösung an, 1 C.C. etwa gleich 0,005 Grm. Sulfür.

Ein Versuch ist in 5 Minuten beendigt. Der Verf. hat nach diesem Verfahren gefunden, dass die besten Sodasorten immer 0,10—0,15 p.C. Sulfür enthalten, während in schlecht fabricirten, zu lange geglühten oder sogenannten verbrannten Sodasorten 4, 5 selbst 6 p.C. vorkommen.

Die Gegenwart von Chlornatrium, schwefelsaurem, kohlensaurem Natron, Aetznatron etc. beeinträchtigen die Genauigkeit der Reaction durchaus nicht, weil sie mit Silber in Ammoniak lösliche Niederschläge geben.

---

11) Vergiftung durch kupferhaltige Austern.

Cuzent (*Compt. rend. t. LVI, p.* 402) hatte Gelegenheit, grüne Austern zu untersuchen, welche auf dem Markte von Rochefort confiscirt worden waren. Dieselben stammten aus England von einer Bank in der Nähe einer Kupfermine. Sie hatten zu mehreren Vergiftungserscheinungen Veranlassung gegeben. Diese Austern sind nicht blaugrün, wie die kupferfreien beliebten Austern, sondern hellgrün (grasgrün).

Um in denselben das Kupfer nachzuweissen, übergiesst man sie entweder mit Ammoniak, wodurch das Fleisch die bekannte dunkelblaue Färbung der Ammoniak-Kupferver

bindung annimmt, oder man übergiesst sie mit etwas Essig, den man natürlich zuvor auf die Abwesenheit von Kupfer geprüft hat, und steckt eine Nähnadel in das Fleisch der Auster. Schon nach einer Minute ist die Nadel mit rothem metallischen Kupfer überzogen.

12) Bei Einwirkung von Chlor auf Glykol

entstehen nach A. Mitscherlich (*Compt. rend. t. LVI, p.* 188) zwei neue Gruppen von Verbindungen. Die einen sieden zwischen 108 und 200° und sind chlorhaltig, die anderen sind chlorfrei und beginnen gegen 200° zu kochen.

Aus dem chlorfreien Producten erhielt der Verf. 2 neue Verbindungen, wovon die eine schöne Krystalle bildet, die bei 39° schmelzen und gegen 200° sieden, aus gleichen Atomen C und H bestehen, in welchen aber noch nicht das Verhältniss von O zu dem von C und H bestimmt werden konnte.

Die andere chlorfreie Verbindung ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 240° zu sieden beginnt und bei —5° noch nicht fest wird. Ihre Zusammensetzung wird durch 3 At. H, 3 At. C und 2 At. O, sowie ihre Entstehung durch die Gleichung ausgedrückt:

$$3.C_4H_6O_4 + 2Cl = C_{12}H_{12}O_8 + 2.HCl + 4.HO.$$

Die bei der Reaction entstehende Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit einem Ueberschuss des Glykols zu Glykol-Chlorhydrine.

Der Verf. ist mit genauerer Untersuchung der neuen Producte beschäftigt.

---

13) Zur Kenntniss des Rubidiums.

Das auf ähnliche Weise wie das Kalium durch Destillation des zweifach-weinsauren Salzes dargestellte Rubidium hat nach Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 367) folgende Eigenschaften:

Es ist silberweiss, sehr glänzend, hat einen kaum erkennbaren Stich ins Gelbe. Bei —10° C. weich wie

Wachs, bei 38,5° schmelzend. Unter der Glühhitze flücht als grünlichblaues Gas. An der Luft überzieht es si augenblicklich mit einer blaugrauen Haut und entzünd sich kurz darauf, selbst in grösseren Stücken. Auf Wass brennt es mit denselben Erscheinungen wie das Kaliur obwohl das spec. Gew. des Metalls etwa 1,52 ist. Di stürmische Wasserstoffentwickelung hält das schmelzend Metallkügelchen auf der Wasseroberfläche. In Chlor-, Brom Jod-, Schwefel- und Arsengas bietet das Rubidium lebhaf Feuererscheinungen dar.

Bei dieser Gelegenheit bemerkt der Verf., dass d Schmelzpunkte des Kaliums und Natriums noch überall u richtig angegeben sind. Der Schmelzpunkt des Natrium ist 95,6° C., der des Kaliums 62,5°. Letzteres geht nic durch einen breiigen Zustand allmählich in den flüssig über.

---

14) Eigenthümliche Oxydation durch Alloxan.

Wenn nach A. Strecker Alloxanlösung mit Alan oder Leucin behandelt wird, so oxydirt das Alloxan d letzteren, verwandelt sich selbst in Alloxantin und dur den Ammoniakgehalt des zersetzten Leucins oder Alani in Murexid (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 364).

Schon beim blossen Vermischen der Lösungen v Alloxan und Allanin tritt purpurrothe Färbung ein, bei gelinden Erwärmen entwickelt sich Kohlensäure und Ald hyd und im Erkalten scheidet sich Murexid aus. Von let terem bildet sich mehr bei Zusatz von etwas Ammonia Das Aldehyd lässt sich leicht im Destillat nachweisen.

Behandelt man Leucin ebenso, so ist die Erscheinu dieselbe und im Destillat kann man das Amylaldehyd na weisen. Die Reaction geschieht so:

$$C_{12}H_{13}NO_4 + O_2 = C_{10}H_{10}O_2 + C_2O_4 + NH_3.$$

Das dem Alanin nahe stehende Glykokoll färbt Alloxanlösung ebenfalls purpurroth, aber ein aldehydarti Körper (das Methylaldehyd) konnte vom Verf. nicht auf funden werden, wahrscheinlich weil er sich sogleich wei veränderte.

LXXIV.

ˈeiträge zur Kenntniss der gegenseitigen Zersetzung von Salzen in Lösungen.

Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen über ssen Gegenstand (*Philos. Transact.* 1855. *p.* 179 und *Quart. urn. of the Chem. Soc. IX*, 144) theilt J. H. Gladstone itere Beobachtungen mit (*Journ. of the Chem. Soc. XV*, 302) und behält sich vor, das Resultat der Untersuchun- n über die zur Herstellung des Gleichgewichts erforder- he Zeit später zu veröffentlichen.

Folgende Gesetzmässigkeiten haben sich bis jetzt rausgestellt:

1) *Die schliessliche Vertheilung der verschiedenen in Lösung indlichen Elemente ist abhängig von der Art, in der sie ur- ünglich verbunden waren.*

Angenommen, wir haben die beiden Basen M und M' d die beiden Säuren R und R', so ist die Frage, ob, nn MR' zu M'R in Lösung gefügt wird, dieselbe Ver- ilung der Elemente Platz greifen wird, als wenn MR zu R' zugefügt würde.

Nach dem Gesetze der gegenseitigen Zersetzung er- bt es sich sozusagen als Schlussfolgerung, dass diess so n muss, und in seinem ersten Aufsatze begnügte sich Verf. mit einem einzigen quantitativen Versuch. Da och das Gegentheil behauptet worden ist, so hielt er es zweckmässig, das Gesetz in anderen Beispielen zu ifen.

Der erstere Versuch war folgender: Es wurden zwei sungen dargestellt; die eine enthielt äquivalente Theile ı Schwefelcyankalium, schwefelsaurem Kali und salpeter- rem Eisenoxyd; die andere enthielt äquivalente Theile ı Schwefelcyankalium, salpetersaurem Kali und schwefel- rem Eisenoxyd. Diese beiden Mischungen, von denen e die nämliche absolute Menge von Salzen enthielt, rden mit Wasser auf dasselbe Volumen gebracht und ınden, dass die resultirende Farbe in beiden identisch

war, was zu dem Schluss führte, dass die schliessliche Vertheilung der vier Salze in jeder Lösung die nämliche war.

Das Gesetz wurde ferner geprüft mit einer Mischung von je gleichen Aequivalenten von essigsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Bleioxyd und einer Mischung von gleichen Aequivalenten essigsauren Bleioxyds und salpetersauren Kupferoxyds. Die Farbe war identisch. Ein ähnliches Resultat wurde auch erhalten mit schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Kali verglichen mit salpetersaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali.

Aber es wollte selten glücken, dass ein durch das Auge wahrnehmbares Resultat in dieser Weise erhalten werden konnte. Die Mehrzahl der Metalle, welche ihren Verbindungen Farbe ertheilen, erzeugen, ungleich dem Eisen und Kupfer, den nämlichen oder nahezu nämlichen Farbenton, womit sie auch immer verbunden sein mögen, und dasselbe gilt von den farbeerzeugenden Säuren, während die meisten Salze ganz farblos sind und desshalb in Lösungen nicht gesehen werden können. Es gelang indessen, auch mit diesen wahrnehmbare Reactionen zu erhalten, wenn zu der Mischung zweier farbloser Salze irgend ein gefärbtes Salz, wie Rhodaneisen, hinzugefügt wurde, welches fähig ist, eine Farbenreduction durch einen Umtausch seiner Bestandtheile zu erleiden. Die Grösse der Aenderung in diesem dritten Salze würde natürlich abhängen von der gegenseitigen Beziehung aller 4 Bestandtheile, die bereit sind, darauf einzuwirken; es würde sich in der That die Frage der Art erweitern, dass es sich nunmehr statt um vier um sechs Bestandtheile handelt, nämlich einerseits um M, M′ und M″, andererseits R, R′, R″.

Es wurde hierüber folgender Versuch gemacht: äquivalente Theile von schwefelsaurem und salpetersaurem Kali und schwefelsaurer und salpetersaurer Magnesia wurden in gleichen Raumtheilen Wasser gelöst. Es wurde nun eine Mischung gleicher Quantitäten der Lösungen von schwefelsaurem Kali und salpetersaurer Magnesia hergestellt und ebenso eine Mischung gleicher Quantitäten der Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und salpetersaurem Kali; diese wurden im Isoskop zu zwei gleichen Theilen einer Lösung

von Rhodaneisen zugesetzt und die dadurch bewirkte Farbenverminderung beobachtet. Das schwefelsaure Kali besitzt nun bekanntlich eine weit grössere Kraft, das Rhodaneisen zu reduciren als das salpetersaure Kali; die beiden Lösungen jedoch brachten denselben Farbenton hervor.

In ähnlicher Weise brachte essigsaures Kali mit salpetersaurem Bleioxyd die nämliche Farbenverminderung (natürlich innerhalb der Grenzen wahrscheinlicher Beobachtungsfehler) hervor, als essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Kali. Diese beiden Mischungen wurden auch auf mekonsaures Eisenoxyd geprüft und gaben ein ähnliches Resultat.

Das nämliche Experiment mit Hülfe der Rhodanverbindung wurde auch ausgeführt mit zwei Mischungen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit salpetersaurer Magnesia und von schwefelsaurer Magnesia mit salpetersaurem Kupferoxyd. Durch beide wurde dieselbe Farbenschattirung erzeugt.

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten mit Chlornatrium, gemischt mit schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Natron, gemischt mit Chlormagnesium. Diese beiden Mischungen wurden auch auf das tief scharlachrothe Goldbromid geprüft, und es fand sich, dass sie eine gleiche Farbenreduction hervorbrachten. Die beiden Mischungen hatten auch die nämliche Wirkung auf eine Lösung von Kaliumplatinjodid.

Es wurden zwei Lösungen dargestellt, einmal von dem Doppelsalz von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali und andererseits eine Lösung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kali vermischt mit 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd. Beide Lösungen brachten in einer Lösung von Rhodaneisen die nämliche Wirkung hervor. Dieser Versuch ist wichtig, nicht etwa weil es a priori sonderlich zweifelhaft war, dass die Bedingung eines Doppelsalzes in Lösung dieselbe ist, ob es jemals krystallisirt worden ist oder nicht, sondern weil auf den ersten Blick einige von Graham angeführte Versuche auf das Gegentheil hinzuweisen scheinen. Er fand bezüglich des oben erwähnten Salzes und des Doppelsalzes von schwefelsaurem Kali und

schwefelsaurer Magnesia, dass das Doppelsalz diffundirb
war als seine gemischten Constituenten. Diess scheint
dessen nur der Fall zu sein, wenn die Lösungen fri
dargestellt worden sind und in der Kälte, und die V
schiedenheit rührt wahrscheinlich nur von der Langsaml
der Einwirkung her, durch die schliesslich Gleichförmigl
hervorgebracht wird.

Wenn mehrere Salze vorhanden sind, und die M
lichkeit der Bildung fester Körper gegeben ist, so kann
Reihenfolge, in der sie gemischt werden, von Einfluss
das schliessliche Resultat sein. So trat bei dem oben
wähnten Versuch mit Chlornatrium und schwefelsau
Magnesia, verglichen mit Chlormagnesium und schwe
saurem Natron, nur dann gleichförmige Farbenreduct
des Kaliumplatinjodids ein, wenn die Salze vorher zus
mengemischt wurden; wenn sie aber — das eine nach d
anderen — zu dem rothen Salze gefügt wurden, sch
sich ein Niederschlag von Platin in dem einen Fall
nicht in dem anderen. Diess ist indessen nicht eine A
nahme von der allgemeinen Regel, die sich nur auf wi
lich in Lösung befindliche Salze bezieht.

2) *Erweiterung von Margueritte's Experiment.* M
gueritte hat in einer Anzahl von Beispielen ges
(*Compt. rend. t. XXXVIII, p.* 304), dass wenn ein Salz I
weniger löslich in Wasser ist als ein anderes Salz M
oder als MR' oder M'R, der Zusatz von M'R' bewirkt, d
eine grössere Quantität davon in Auflösung geht. I
Beispiel giebt das chlorsaure Kali, welches in einer Lös
von Chlornatrium löslicher ist, als in reinem Wasser. Na
dem Gesetz der gegenseitigen Zersetzung (woraus das el
Angeführte resultirt) war nun vorauszusehen, dass, nachd
ein einziges Aequivalent des löslicheren Salzes M'R' sein
Einfluss ausgeübt hat, ein zweites Aequivalent eine weit
Wirkung, obgleich in geringerem Grade, ausüben wü
und so weiter. Das Experiment bestätigte diess: 129 Gr
chlorsaures Kali und 59 Grm. Chlornatrium wurden
äquivalente Verhältnisse genommen.

Chlorsaures Kali.	Chlor-natrium.	Wasser, zur Lösung erforderlich.	Abnahme für jedes Aeq. Chlornatrium.
Aeq.	Aeq.	Vol.	Vol.
1	0	2493	0
1	1	2208	285
1	2	2060	148
1	4	1910	75

3) *Wenn eine Verbindung MR löslicher gemacht ist durch die Gegenwart einer anderen Verbindung M'R', so wird der Zusatz weder von MR' oder M'R sie aus ihrer gesättigten Lösung iederschlagen.*

Diess ist auch eine nothwendige Consequenz des Getses von der gegenseitigen Zersetzung: denn MR' oder 'R wird mehr MR hervorbringen, und die Flüssigkeit ist cht mehr im Stande, noch mehr von der Verbindung in ösung zu halten. In einem früheren Aufsatze untersuchte r Verf. einen Fall dieses allgemeinen Gesetzes, nämlich enn ein in Wasser unlösliches Salz sich in der wässrigen ösung einer Säure auflöst. Mit Ausnahme eines Beispiels urde die Geltung des Gesetzes nachgewiesen. Diese ugenfällige Ausnahme bezog sich auf phosphorsaures Eisenxyd, in Salzsäure gelöst, woraus bei Zusatz von Phosphorsäure kein Niederschlag erhalten wurde; es hat sich aber itdem herausgestellt, dass phosphorsaures Eisenoxyd durch ppelte Zersetzung, frisch dargestellt und gut gewaschen, ch in Phosphorsäure auflöst, und so ist die Anomalie vollständig erklärt. Eine andere augenfällige Ausnahme, nämch bei dem phosphorsauren Kalk, in Salzsäure gelöst, lässt ne andere Erklärung zu, denn das dreibasische Phosphat st sich in 3 Aeq. der Säure auf; wenn daher auf Zusatz on Phosphorsäure irgend welches Chlorcalcium zersetzt ird, so wird die in Freiheit gesetzte Salzsäure genügen, m den erzeugten phosphorsauren Kalk aufzulösen.

Aber in allen diesen Fällen war die Verbindung MR n in Wasser kaum lösliches Salz, und das kräftige Lösungsmittel war eine Säure. Keine von diesen Bedingungen ist unerlässlich für das Resultat. Die folgenden Beispiele werden das allgemeine Gesetz in Fällen erläutern, wo 1) die *Verbindung MR löslich in Wasser* ist, obgleich



nicht so löslich als M'R', M'R oder MR'; 2) wo M'R' ebens wie MR ein neutrales Salz ist.

1) Schwefelsaures Silberoxyd wurde in schwacher Salpetersäure gelöst; zu einem Theil der Lösung wurde salpetersaures Silberoxyd und zu einem anderen Theile Schwefelsäure zugesetzt: es schlug sich in beiden Fällen krystallinisches Sulphat nieder.

Ferner wurde gefunden, dass Chlornatrium sich aus einer Lösung von schwefelsaurem Natron in Salzsäure niedergeschlagen hatte; die Flüssigkeit, die natürlich mit dem Salz gesättigt war und freie Schwefelsäure und Salzsäure enthielt und ohne Zweifel schwefelsaures Natron, wurde in zwei Theile getheilt, und aus beiden wurde auf Zusatz von respective schwefelsaurem Natron und Salzsäure krystallisirtes Chlornatrium erhalten.

2) Das Lösungsmittel ist ein neutrales Salz. Chlorblei löst sich leicht in essigsaurem Natron. Solch eine mit Chlorblei gesättigte Lösung wurde dargestellt: sie wurde in zwei Theile getheilt; zu dem einen wurde neutrales essigsaures Bleioxyd und zu dem anderen Chlornatrium zugesetzt; in beiden Fällen schied sich nach einiger Zeit Chlorblei aus.

Es scheint daher, dass der allgemeinere Ausdruck des Gesetzes, wie er aus der Theorie abgeleitet und an die Spitze dieses Abschnittes gegeben ist, durch das Experiment bestätigt wird. Doch ist es nicht zu erwarten, dass in jedem Falle sich der Niederschlag zeigen wird; denn die Bildung eines Doppelsalzes oder die besondere lösende Kraft der zugesetzten Verbindung kann von störendem Einfluss sein und zu anomalen Ausnahmen Veranlassung geben.

4) *Wirkung saurer Lösungsmittel und gegenseitige Zersetzung in Alkohol statt in Wasser.*

Wenn phosphorsaures Eisenoxyd in Salzsäure gelöst wird, macht sowohl die blasse Farbe der Lösung als auch die Zunahme des Farbentons auf Zusatz von mehr Säure es augenscheinlich, dass nicht alles Eisen sich im Zustand des Chlorids befindet. Eine Vergleichung der Farbe gab in der That Grund zu der Annahme, dass in einer g

Lösung wenigstens 85 p.C. von dem Eisen als
t in der gegenwärtigen Säure in Lösung erhalten
(s. *Chem. Soc. Quart. Journ. IX*, 152). Es wurde
nt zu untersuchen, ob diese lösende Wirkung bei
heit von Wasser statthaben würde; und wenn
: Fall, ob das nämliche Verhältniss zwischen den
lenen Salzen bleiben würde. Zu diesem Zweck
ine Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol
llt, und ihre Kraft, trocknes phpsphorsaures Eisen-
fzulösen, geprüft. Sie löste ziemlich viel auf und
ne blassgelblichgrüne Farbe an. So war die eine
eantwortet; aber es blieb noch die Untersuchung,
Verhältnisse der verschiedenen in Lösung befind-
alze die nämlichen wären, als wenn das Experi-
Wasser gemacht wird. Diese zweite Frage erhielt
ative Beantwortung, indem es sich zeigte, dass die
er Flüssigkeit die gegenseitige Wirkung beein-
denn eine Vergleichung der Lösung mit einer Lö-
n Eisenchlorid in absolutem Alkohol zeigte, dass
: grosse Quantität von dem Eisen — wahrschein-
).C. — als Phosphat vorhanden sein musste. Fer-
de die alkoholische Lösung beim Verdünnen mit
weit dunkler, was nicht eintritt, wenn man die al-
ne Lösung des Eisenchlorids verdünnt. Ein zweites
ent, das mit dieser Lösung von phosphorsaurem
rd angestellt wurde, war folgendes: Ein Antheil
ı zwei gleiche Theile getheilt; zu dem einen wurde
n der in Alkohol gelösten Salzsäure, zu dem an-
s nämliche Volumen von absolutem reinen Alkohol
t. Zuerst erschienen beide Theile von derselben
aber nach einiger Zeit wurde derjenige, der den
Ueberschuss von Salzsäure enthielt, entschiedener
rer Farbe.

Beweis aus Diffusionsexperimenten. Nach früheren Ver-
les Verf. diffundiren aus einer Mischung von äqui-
Theilen von Chlornatrium und salpetersaurem Ba-
nier Substanzen in solchen relativen Verhältnissen,
die Erklärung übrig bleibt, jede der beiden Säuren
h zwischen die beiden Basen. (Die relativen Ver-



hältnisse der diffundirten Substanzen in Aequivalenten au gedrückt waren: Natrium 1,253, Chlor 1,175, Baryum 81 Salpetersäure 892). Graham hat in seinem Aufsatze (die Journ. LXXXVII, 71) zwei Versuche von ähnlichem Cha rakter beschrieben; der eine wurde gemacht mit einer Mi schung von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron, de andere mit äquivalenten Mengen von Chlornatrium un schwefelsaurem Kali; die Resultate sind aber nicht so z Gunsten des Gesetzes gegenseitiger Zersetzung entscheiden denn die Zahlen differiren nicht sehr von denjenigen, di erhalten werden müssten, wenn alles Chlor in Verbindun mit dem Kalium und alle Schwefelsäure mit dem Natro wäre. Doch ist die Uebereinstimmung nicht vollkomme und die Vertheilung der vier Bestandtheile kann sehr ve schieden sein. Durch die vollkommene Uebereinstimmun der beiden Versuche ergiebt sich aber schliesslich das, w Graham in folgenden Worten zusammenfasst: „Die Sä ren und Basen sind gleichgiltig verbunden oder eine M schung von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron i dasselbe wie eine Mischung von Chlornatrium und schw felsaurem Kali, wenn die Mischungen sich im Zustand einer Lösung befinden."

6) *Eine Methode quantitativer Bestimmung durch Anwendu der Circularpolarisation.* Ein Argument für die Giltigkeit i bereits aus einem Experiment Bouchardat's (*Compt. ren XXVIII, p.* 319) abgeleitet worden, als er die Ciculárpolar sation der Kamphersäure untersuchte. Er fand, dass ge wisse kamphersaure Salze die Polarisationsebene wenige ablenken als die Säure selbst, und dass, wenn eins von di sen Salzen mit Salzsäure übersättigt wurde, die Lösun nicht so viel circularpolarisirende Kraft zeigte, als sie ge zeigt haben würde, wenn alle Kamphersäure in Freihei gesetzt worden wäre. Unglücklicherweise wurde das Ex periment nicht mit äquivalenten Verhältnissen ausgeführ und hat daher keinen quantitativen Werth.

Es gelang indessen, interessante numerische Resultat zu erhalten auf Grund der Thatsache, dass verschieden Verbindungen des nämlichen Körpers die Polarisationseben verschieden ablenken.

Nicotin ist stark linkspolarisirend, aber mit Salzsäure verbunden verliert es vollständig diese Kraft. In der That scheint, wenn die Säure in grossem Ueberschuss vorhanden, ist, Wilhelmy's Beobachtung einer geringen Polarisation nach Rechts bestätigt.

Eine Lösung von bekannter Stärke gab eine Ablenkung von -14^0; sie wurde mit einer äquivalenten Menge von Chlorammonium vermischt; der Geruch nach Nicotin und Ammoniak war in der Mischung zu erkennen, und im Polarisationsapparat zeigte sie nur eine Ablenkung von $-10{,}5^0$.

Daraus kann geschlossen werden, dass eine Quantität Nicotin, die hinreichend die fehlenden $-3{,}5^0$ Ablenkung hervorzubringen sich mit Salzsäure verbunden und natürlich eine äquivalente Menge Ammoniak verdrängt hat. Diese Zahlen haben zufällig den gemeinschaftlichen Divisor 3,5. Die vier Substanzen müssen daher in der Lösung in sehr nahe, wenn nicht genau, den folgenden Verhältnissen vorhanden gewesen sein:

$$\text{Nic. HCl} + 3 . NH_4Cl + NH_3 + 3 \text{ Nic. (Nic.} = C_{10}H_7N).$$

Das Experiment wurde mit Chlornatrium statt Chlorammonium wiederholt. Eine Ablenkung von -28^0 wurde auf -25^0 reducirt, was die folgende Zusammensetzung für die Mischung anzeigt:

$$3 \text{ Nic. HCl} + 25 . NaCl + 3 . NaO + 25 \text{ Nic.}$$

Da das Nicotin weniger Chlornatrium als Chlorammonium zersetzt hat, und seine absolute Neigung sich mit der Salzsäure zu verbinden die nämliche in beiden Experimenten gewesen sein muss, so folgt daraus, dass das Natron eine grössere Neigung, sich mit Salzsäure zu vereinigen, haben muss, als das Ammoniak, verglichen mit ihrer Neigung, in Verbindung mit Wasser allein zu bleiben. In Verbindung mit Salzsäure halten in der That 3 Aeq. Ammoniak das Gleichgewicht gegen das Nicotin, während zu dem nämlichen Zweck 8,3 Aeq. Natron erforderlich sind.

Es ist klar, dass das obige Experiment mit unzähligen anderen Salzen wiederholt werden könnte und so Tafeln über respective Affinität verfertigt werden könnten. Die Methode ist auch *vortheilhaft, um* über den Einfluss der

Quantität irgend eines der Constituenten Versuche anz stellen.

Weinsäure gab Resultate, die nicht so leicht zu ver stehen sind. Es ist beobachtet worden, dass äquivalent Mengen des isomorphen weinsauren Kalis und weinsaure Ammoniumoxyds einen gleichen Einfluss auf den polarisir ten Lichtstrahl haben, und dasselbe scheint auch vom Na tronsalz zu gelten. Der Betrag der Ablenkung wird durc das Alkali vermehrt und augenscheinlich unabhängig davon ob es im Zustand des neutralen oder sauren Salzes vor handen ist. Z. B.:

Weinsäure		= + 10°.
„	+ 1 Aeq. Natron (saures S.)	= + 20,5°.
„	+ 2 „ „ (neutr. S.)	= + 31°.

Weinsäure wurde mit einer solchen Quantität citronen saurem Natron vermischt, die hinreicht, um das saure wein saure Salz zu bilden, wenn sie es vollständig zersetzen sollte. Der Polarisationsapparat zeigte, dass eine theilweis Zersetzung erfolgt war. Neue Portionen von dem citronen sauren Salz wurden zugesetzt und ein neues Quantum vo weinsaurem Salz resultirte daraus in jedem Fall. Di Zahlen waren:

Weinsäure		= + 10°.
„	+ ½ citronens. Natron	= + 14,4°.
„	+ 1 „ „	= + 18,5°.
„	+ 2 „ „	= + 23°.

Diess Resultat ist in vollkommener Uebereinstimmung mit dem, was theoretisch zu erwarten war: das Natron h sich zwischen die beiden Säuren in gewissen Verhältniss getheilt; nämlich 8,5 kommen auf die Weinsäure und 12 auf das citronensaure Salz, wenn äquivalente Mengen a gewandt wurden; und als mehr citronensaures Natron zu gefügt wurde, wurde mehr weinsaures Salz gebildet.

Nun sind Citronensäure und Weinsäure analoge Säure und vielleicht ist das Obige die richtige Erklärung für di beobachteten Erscheinungen; als aber andere Natronsalz angewandt wurden, wurden Resultate erhalten, die eine Ein wirkung auf den polarisirten Strahl zeigten, welche nich

ch solche einfache Zersetzungen zu erklären ist. So, essigsaurem Natron:

Weinsäure			$= +10^0$.
„	+1 Aeq. NaO.Ā		$= +22^0$.
„	+2 „	„	$= +28^0$.
„	+3 „	„	$= +31^0$.

Wenn 2 oder 3 Aeq. essigsaures Natron angewandt en, sind die erhaltenen Resultate verständlich genug, wie kommt es, dass ein einziges Aequivalent essigs Natron eine grössere Ablenkungszunahme hervort, als eine proportionale Menge Natronhydrat?

Aber es giebt noch grössere Anomalien. Wenn salsaures, schwefelsaures Natron oder Chlornatrium oder ammonium zu Weinsäure gefügt werden, so reduciren irklich die ablenkende Kraft. So:

'einsäure			$= +10^0$.
„	+1 Aeq.	$NaO.NO_5$	$= +7^0$.
„	+2 „	„	$= +5^0$.
„	+2 „	schwefels. Natron	$= +8{,}5^0$.
„	+2 „	Chlornatrium	$= +3{,}5^0$.
„	+2 „	Chlorammonium	$= +4^0$.

Mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd wurde eine sehr ge Ablenkungszunahme erlangt.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist noch nicht gen worden. Sie wird offenbar der Anwendung von säure zu dem beabsichtigten Zweck Eintrag thun; ohne Zweifel könnten noch andere Substanzen ausser in gefunden werden, welche zuverlässige Resultate l.

LXXV.
Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I.
Ueber das Vorkommen salpetrig- und salpetersaurer Salze in der Pflanzenwelt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Bildung der Nitrite und namentlich des salpetrigsauren Ammoniaks liessen mich vermuthen, dass diese Salze auch in der Pflanzenwelt vorkommen würden, und die darüber angestellten Versuche haben die Richtigkeit einer solchen Vermuthung ausser Zweifel gestellt.

Unter allen von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen zeichnet sich das *Leontodon taraxacum* durch seinen Nitritgehalt ganz besonders aus, wesshalb auch von ihm zuerst die Rede sein soll. Ein Gewichtstheil der frisch gepflückten und zerquetschten Blätter dieser Pflanze mit 100 Theilen reinen Wassers zusammengestampft, ertheilt dieser Flüssigkeit die Eigenschaft, den mit SO_2 schwach angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen. Auch die frischen Blätter von *Lactuca sativa; Senecio vulgaris* und *erucaefolius; Lapsana communis; Sonchus oleraceus; Dactylis glomerata; Plantago major; Mentha piperita; Thymus serpyllum; Echium vulgare; Menispermum canadense; Magnolia obovata, discolor, yutan, glauca, macrophylla; Paulonia; Syringa vulgaris* und vieler anderen Pflanzen mehr liefern wässrige Auszüge, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort bläuen.

Sehr viele der verschiedenartigsten Gewächse sind so, dass der wässrige Auszug ihrer Blätter den besagten Kleister nicht im Mindesten bläut, aber bei längerem Stehen oder Marceriren mit den zerquetschten Blättern diese Eigenschaft in einem ausgezeichneten Grade erlangt. Als typisch hierfür können die frischen Blätter der *Spinacia oleracea*

gelten, welche, klein zerhackt und mit Wasser 12—24 Stunden zusammengestellt, einen wässrigen Auszug liefern, welcher den gesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief bläut. In ähnlicher Weise verhalten sich die Blätter von *Datura stramonium; Hyoscyamus niger; Conium maculatum; Nicotiana tabacum; Helianthus annuus; Papaver somniferum; Aristolochia sypho; Poa annua, Daucus carota; Beta vulgaris* und hundert anderer Pflanzen mehr, welche zerquetscht und mit Wasser 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, tief bläuende Auszüge liefern.

Eine dritte und ebenfalls zahlreiche Gruppe von Pflanzen liefert Blätter, deren wässrige Auszüge ohne vorausgegangene Maceration den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuen, diese Eigenschaft aber bald einbüssen, um sie jedoch bei längerer Maceration in einem noch viel höheren Grade wieder zu erlangen. Beispiele hiervon sind die Blätter der *Urtica dioica: Lactuca sativa; Sonchus oleraceus* Lässt man die Blätter der *Urtica* mit Wasser zusammen und wird der erhaltene Auszug unverweilt mit angesäuertem Jodkaliumkleister versetzt, so bläut sich das Gemisch augenblicklich; lässt man aber den Saft kaum eine Minute lang mit den zerquetschten Blättern zusammen stehen, so hat er schon sein Bleichungsvermögen verloren, um dasselbe jedoch nach mehrstündiger Maceration abermals zu erlangen. Ganz so verhalten sich die Blätter der *Lactuca sativa*, deren wässriger Auszug die gleichen Veränderungen etwas langsamer erleidet.

Was nun das Verhalten der Wurzel, des Stengels, Blattstiels und der Blüthe einer und eben derselben Pflanze betrifft, so ist dasselbe nicht selten gleich demjenigen ihrer Blätter, wovon *Leontodon taraxacum* als Beispiel gelten kann, deren sämmtliche Pflanzentheile stark bläuende wässrige Auszüge liefern Nicht selten tritt aber auch der Fall ein, dass der eine Pflanzentheil anders als die übrigen sich verhält, wie z. B. Wurzel, Stengel und Blüthe von *Origanum vulgare* oder *Verbena officinalis* bläuende Auszüge liefern und die Blätter dieser Pflanzen es nicht thun, und bei *Datura stramonium* ist es nur *der noch grüne* Stechapfel, von dem

ein solcher Auszug erhalten wird. Aehnliche Verhältnisse zeigen die Pflanzen, deren wässriger Blätterauszug erst durch längere Maceration das Bläuungsvermögen erlangen, d. h. nitrithaltig werden. Wurzel, Stengel u. s. w. von *Beta vulgaris* sind in diesem Falle.

Die getrockneten Blätter mancher Gewächse liefern eben so gut bläuende Auszüge, als diess die grünen thun, wie z. B. diejenigen von *Leontodon*, *Dactylis glomerata* u. a. m.; doch giebt es auch Pflanzen, deren Blätter ihren Nitritgehalt durch das Trocknen verlieren, wie z. B. diejenigen der *Magnolien*, *Paulonia* u. s. w. Frische Pflanzentheile, welche erst durch Maceration bläuende Auszüge geben, besitzen diese Eigenschaft auch im getrockneten Zustande, wie uns hiervon wieder Wurzel, Stengel, Blatt u. s. w. von *Beta vulgaris* ein Beispiel liefern.

Der Nitritgehalt oder, was das gleiche ist, das Bläuungsvermögen der wässrigen Pflanzenauszüge geht in der Regel ohne äusseres Zuthun verloren, sei es, dass man dieselben sich selbst überlässt oder mit den Pflanzentheilen, aus welchen sie erhalten worden, längere Zeit zusammen stehen lässt. Der wässrige Auszug der frischen Blätter von *Leontodon taraxacum*, bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Stunden sich selbst überlassen, wird den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr bläuen. In der Siedhitze verliert der Saft sein Bläuungsvermögen beinahe augenblicklich, welche Veränderung auch die stark bläuenden Auszüge vieler anderen Pflanzen erleiden. Der Saft der Blätter von *Spinacia oleracea*, durch Maceration bläuend geworden, verliert diese Eigenschaft ebenfalls wieder durch längeres Zusammenstehen mit der Blattsubstanz, und es ist hier die Bemerkung am Orte, dass durchschnittlich genommen die wässrigen und durch Maceration bläuend gewordenen Blätterauszüge rascher ihr Bläuungsvermögen einbüssen, als diess die Auszüge anderer Theile der gleichen Pflanze thun. So z. B. wird der wässrige Auszug der Stengel von *Hyoscyamus niger*, der schon manche Wochen alt ist, immer noch durch den gesäuerten Jodkaliumkleister gebläut, während derjenige der Blätter schon nach wenigen Tagen sein Bläuungsvermögen eingebüsst hatte. Doch giebt es auch Ausnahmen

von dieser Regel, wovon uns die *Datura stramonium* ein Beispiel liefert, deren Blätter und Stengel Auszüge geben, welche, obwohl einen Monat alt, den gesäuerten Kleister noch immer gleichstark bläuen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Eigenschaft der erwähnten Pflanzenauszüge den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, einem Nitritgehalt derselben beizumessen ist, von dem ich mich durch zahlreiche Versuche auf das Genügendste überzeugt habe. Und aus der Thatsache, dass die Auszüge der einen Pflanzen sofort, diejenigen anderer erst nach längerer Maceration Bläuungsvermögen zeigen, darf man schliessen, dass in jenen Pflanzen irgend ein Nitrit schon fertig gebildet vorhanden sei, wie z. B. in den Blättern, Stengeln u. s. w. des *Leontodon*, in diesen Gewächsen aber durch Maceration entstehe, wie uns hierfür die Blätter von *Poa annua*, *Hyoscyamus* u. s. w. ein Beispiel liefern.

Woher kommt aber das salpetrigsaure Salz im letzteren Fall? Ohne allen Zweifel aus den Nitraten, welche in den Blättern, Stengeln u. s. w. vieler Pflanzen enthalten sind und durch die gleichzeitig vorhandenen organischen Materien während der Maceration zu Nitriten reducirt werden, eine Wirkung, die nach meinen früheren Untersuchungen unorganische und organische Stoffe, z. B. Zink, Kadmium, Stärke, Eiweiss, Leim u. s. w. auf die gelösten Nitrate hervorzubringen vermögen.

Die schon etwas zäh gewordenen Stengel der in Samen geschossenen *Beta vulgaris* oder *Urtica dioica* sind ganz besonders geeignet, über die fragliche Entstehungsweise der Nitrite uns Aufschluss zu geben, welche Stengel, klein zerschnitten und nur kurze Zeit mit Wasser zusammen gestanden, einen Auszug liefern, der für sich allein den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht im Mindesten bläut, diese Reaction aber hervorbringt, nachdem man ihn bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit mit Zink- oder Kadmiumspähnen hat in Berührung stehen lassen. Beinahe augenblicklich erfolgt die Bläuung des Auszuges durch den Jodkaliumkleister, wenn jener erst angesäuert und mit Zink in Berührung gesetzt *wird, auf welche* Weise in einer

grossen Anzahl von Pflanzen die Anwesenheit von Nitraten sich sehr leicht nachweisen lässt.

Kaum dürfte es nöthig sein, ausdrücklich zu bemerken, dass die wässrigen Auszüge der trocknen Stengel u. s. w. von *Beta vulgaris* u. s. w. durch längere Maceration nitrithaltig werden. Da nach meinen Erfahrungen die genannten Metalle ungleich rascher reducirend auf die gelösten Nitrate einwirken, als diess organische Materien zu thun vermögen, so begreift sich leicht, dass jene so rasch dem Auszuge der Betastengel die Eigenschaft ertheilen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen und eine ungleich längere Zeit erforderlich ist, damit das in dem besagten Auszug enthaltene Nitrat durch die darin vorhandenen organischen Materien zu Nitrit reducirt wird.

Wie erklärt sich aber das Verschwinden der Nitrite in den Pflanzensäften bei längerem Stehen? Dass diese Salze durch unorganische und organische Substanzen zerstört werden, habe ich früher schon angegeben. Da nun in den besagten Säften mancherlei organische Materien enthalten sind, so werden dieselben auch reducirend auf das vorhandene Nitrit einwirken, und selbstverständlich muss nach vollständiger Zerstörung dieses Salzes auch der Pflanzensaft die Eigenschaft verloren haben, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen. Ist aber in dem gleichen Safte neben dem schon fertig gebildeten Nitrit auch noch ein Nitrat vorhanden, wie z. B. in den Blättern der *Urtica dioica*, so verwandelt sich während der Maceration dieses Salz allmählich in Nitrit in Folge der fortdauernd reducirenden Wirkung der anwesenden organischen Materien, welches Salz bei hinreichend lang fortgesetzter Maceration ebenfalls wieder zerstört wird.

In vielen Fällen ist zu diesem Behufe nicht einmal eine längere Maceration der Blattsubstanz u. s. w. mit dem wässrigen Auszuge derselben nöthig und enthält diese, auch wenn klar filtrirt, schon so viel reducirende Materie gelöst, dass dieselbe nicht nur zur Umwandlung des Nitrates in Nitrit, sondern auch zur Zerstörung des letzteren vollkommen hinreichend, in welchem Falle sich z. B. der wässrige Auszug der Blätter von *Poa annua*, *Hyoscyamus* u. s. w.

befinden. Es ist weiter oben bemerkt, dass in der Regel die Blätterauszüge rascher als diejenigen der Stengel, Wurzeln u. s. w. ihren Nitritgehalt verlieren, welche Verschiedenheit des Verhaltens dem Umstande beizumessen ist, dass die ersteren durchschnittlich reicher als die letzteren an reducirenden organischen Materien sind. Mit diesem Unterschiede hängt ohne Zweifel auch die Thatsache zusammen, dass die Stengelauszüge in der Regel schwächer als diejenigen der Blätter gefärbt sind und jene mit der Zeit auch weniger stark sich färben und trüben, als es diese thun.

Es fragt sich nun, an welche Basen NO_3 oder NO_5 in den Pflanzen gebunden ist. Bei der an und für sich geringen Menge der darin vorhandenen Nitrite und Nitrate und den vielartigen organischen Materien und sonstigen Säuren, welche gleichzeitig in den Pflanzensäften vorkommen, ist die Beantwortung dieser Frage nicht so leicht und bis jetzt weiss ich nur folgendes darüber zu sagen. Alle bis jetzt von mir untersuchten nitrit- oder nitrathaltigen Pflanzenauszüge enthalten noch nachweisbare Mengen von Ammoniak, wie ich daraus schliesse, dass dieselben in einem kleinen Fläschchen mit Kalihydrat zusammengebracht, darüber aufgehangenes feuchtes Curcumapapier allmählich bräunen oder einen mit farbloser Hämatoxylinlösung getränkten Papierstreifen violett färben. Je nach der Pflanzenart, aus welcher ein solcher Auszug stammt, sind die erwähnten Ammoniakreactionen stärker oder schwächer. So z. B. zeigt der wässrige Auszug der Blätter des Leontodon eine merklich schwächere Reaction, als derjenige der Blätter oder Stengel von *Beta vulgaris*.

Manche nitrit- oder nitrathaltige und klar abfiltrirte Pflanzensäfte trüben sich mit kleesaurem Ammoniak nicht im mindesten, während andere Säfte damit einen mehr oder minder reichlichen in Salzsäure löslichen Niederschlag geben, woraus erhellt, dass die ersteren frei von Kalk sind und die letzteren diese Basis enthalten. Der wässrige Auszug von *Beta vulgaris* liefert ein Beispiel der ersten, derjenige der Blätter des Leontodon oder der *Dactylis glomerata* ein Beispiel der zweiten Art. Es ist daher möglich, dass

NO_3 und NO_5 sowohl an Ammoniak als an Kalk oder auch noch andere Basen, z. B. an Kali, Natron u. s. w. gebunden sind, worüber weitere Untersuchungen uns Aufschluss geben werden.

Mit Bezug auf die vorliegende Frage scheint mir die Thatsache beachtenswerth zu sein, dass die Blätter u. s. w. mancher Pflanzen, welche schon fertiges Nitrit enthalten, d. h. deren wässrige Auszüge ohne vorausgegangene Maceration den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuen, auch im getrockneten Zustand einen Auszug liefern, welcher die Nitritreaction noch in augenfälligster Weise hervorbringt, wie es z. B. derjenige der getrockneten Blätter des Leontodon thut. Ich will jedoch nicht unbemerkt lassen, dass Auszüge aus gleichen Mengen Leontodonblättern (auf deren Gehalt an festen Bestandtheilen bezogen) mit den gleichen Mengen Wasser erhalten, der eine aus frischen, der andere aus dürren Blättern, nicht gleich stark durch den angesäuerten Jodkaliumkleister gebläut werden: es bringt nämlich der erstere Auszug diese Nitritreaction stärker hervor, als diess der zweite thut, was anzudeuten scheint, dass während des Trocknens der Blätter ein Theil des darin enthaltenen Nitrites verloren geht, welche Einbusse vielleicht von verdampftem salpetrigsauren Ammoniak herrührt. Nach meinen Beobachtungen verflüchtigt sich dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie daraus hervorgeht, dass ein mit seiner wässrigen Lösung getränkter Papierstreifen nach vollständigem Austrocknen kaum eine Spur von Ammoniaknitrit mehr enthält. Würde also in den grünen Blättern des Leontodon oder irgend einer anderen Pflanze dieses Salz enthalten sein, so müsste es sich während des Trocknens verflüchtigen, wogegen die Nitrite mit fixer Basis, z. B. Kalk, Kali u. s. w. in den Blättern zurückbleiben und desshalb aus den getrockneten Pflanzentheilen sich ausziehen lassen.

Wenn nun obigen Angaben gemäss auch in den Blättern, Stengeln u. s. w. vieler äusserst verschiedenartigen Pflanzen Nitrite oder Nitrate, ja nicht selten beide Salzarten gleichzeitig angetroffen werden, so habe ich sie doch in *vielen Gewächsen* bis jetzt noch nicht auffinden können, was

allerdings die Abwesenheit derselben noch nicht beweist; denn möglicher Weise könnte in derartigen Pflanzen eine so grosse Menge reducirender Materien enthalten sein, dass dadurch die Reaction des gleichzeitig darin vorhandenen Nitrites gänzlich verhüllt, also ihr Saft den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht bläuen würde. Zu den vielen von mir untersuchten Pflanzen, deren Blätterauszug keine Nitritreaction hervorbringt, gehört z. B. *Catalpa*, *Cannabis* u. s. w. Weder der frische noch der durch Maceration erhaltene wässrige Auszug der grünen Blätter der *Catalpa* vermag den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen; ja der frische Saft derselben besitzt die Eigenschaft, wässrige Jodstärke zu entfärben, welches Verhalten die Anwesenheit einer merklichen Menge reducirender Substanzen beweist. Von den frischen Blättern des Leontodon ist weiter oben angegeben worden, dass ein Theil derselben, mit 100 Theilen Wasser zusammen gestossen, einen Auszug liefert, welcher SO_3-haltigen Jodkaliumkleister noch bis zur Undurchsichtigkeit tief bläue, was also auf einen schon merklichen Nitritgehalt dieser Blätter schliessen lässt. Wird nun ein Theil derselben mit einem Theile der frischen Blätter von Catalpa und 100 Theilen Wasser zusammen gestampft, so erhält man einen Auszug, welcher die Nitritreaction nicht im mindesten mehr zeigt, zum Beweise, dass die in dem Catalpablatte vorhandenen reducirenden Materien hinreichen, die Reaction des Nitrites, enthalten in einer gleichen Menge Leontodonblättern, völlig aufzuheben. Hieraus ersieht man aber auch, dass die Blätter der Catalpa eben so viel Nitrit als diejenigen des Leontodon enthalten könnten, ohne dass desshalb ihr wässriger Auszug den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermöchte. Wie also das Blatt der Catalpa nitrithaltig sein könnte, so auch die Blätter u. s. w. der übrigen Pflanzen, in welchen sich bis jetzt noch kein salpetrigsaures Salz mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln hat nachweisen lassen.

Eben so wäre es recht wohl möglich, dass derartige Pflanzen auch Nitrate enthielten, ohne dass sie selbst durch längere Maceration Auszüge lieferten, in welchen sich Nitrite erkennen liessen, da es leicht geschehen könnte, dass

die durch die Reduction kleiner Mengen von Nitraten entstehenden Nitrite in Folge der stark desoxydirenden Einwirkung der vorhandenen organischen Materien nach Maassgabe ihrer Bildung auch sofort wieder zerstört würden. Durch Maceration der frischen Blätter von *Solanum tuberosum* habe ich bis jetzt noch keinen nitrithaltigen Auszug erhalten können, wohl aber durch diejenige der Stengel dieser Pflanze, und da in so vielen Fällen die verschiedenen Theile einer Pflanze, namentlich Blätter und Stengel, sich gleich verhalten so ist wahrscheinlich, dass, wie der Stengel, so auch das Blatt der Kartoffel nitrathaltig sei; welches Salz jedoch, nur in kleiner Menge vorhanden, durch die reichlich im Blattsafte enthaltenen reducirenden Materien sehr rasch zerstört wird, während in dem Auszuge der Stengel, ärmer an desoxydirenden Substanzen, das in Folge ihrer Einwirkung auf das vorhandene Nitrat entstandene Nitrit durch unser Reagens sich noch nachweisen lässt.

In dieser Hinsicht ist auch das Verhalten der Blätter der Paulonia bemerkenswerth, welche erwähntermaassen im frischen Zustande ohne vorausgegangene Maceration einen nitrithaltigen Auszug liefern, der aber, wie so viele andere Säfte, durch längeres Stehen diesen Salzgehalt wieder verliert, ohne ihn durch fortgesetztes Maceriren mit der Blättersubstanz wieder zu erlangen. Beim Ausziehen der gleichen aber getrockneten Blätter erhält man jedoch eine Flüssigkeit, welche, mit angesäuertem Jodkaliumkleister und Zinkspähnen zusammen gebracht, sich bald bläut, was die Anwesenheit eines Nitrates in den besagten Blättern beweist. Wie es scheint, werden beim Trocknen dieses Blattes die in ihm vorhandenen reducirenden Materien so verändert, dass sie weniger leicht auf das vorhandene Nitrat desoxydirend einwirken, wesshalb dasselbe sich mittelst des Zinks noch nachweisen lässt. Ich bin desshalb geneigt anzunehmen, dass kleine Mengen von Nitriten und Nitraten wohl keiner Landpflanze fehlen dürften und nur der Unvollkommenheit unserer jetzigen Untersuchungsmittel es zuzuschreiben sei, dass wir diese Salze in so vielen Pflanzen noch nicht haben entdecken können. Bei diesem Anlass kann ich nicht umhin noch einer Thatsache zu erwähnen,

welche mir in naher Beziehung zu der eben besprochenen Frage zu stehen scheint, die Thatsache nämlich, dass ich noch keinen Pflanzensaft untersucht habe, in welchem sich nicht noch deutliche Spuren von Ammoniak hätten nachweisen lassen.

Wie bereits angedeutet worden, halte ich dafür, dass die Anwesenheit von Nitriten und Nitraten in wässrigen Pflanzenauszügen eine Rolle bei den Zersetzungen spiele, welche diese Flüssigkeiten selbst bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, und wohl könnte es sein, dass die genannten Salze als oxydirende Agentien den ersten Anstoss zu diesen Veränderungen geben. Indem nämlich das Nitrit oder Nitrat an diese oder jene im Pflanzensafte vorhandene organische Materie Sauerstoff abgiebt, muss auch der chemische Bestand einer solchen Substanz verändert werden, d. h. müssen neue Verbindungen entstehen, die ihrerseits selbst wieder Anlass zu weiteren Zersetzungen der vorhandenen organischen Stoffe geben können.

Dass eine genauere Kenntniss dieser Vorgänge, über welche wir bis jetzt noch so viel als nichts wissen, eine nicht geringe theoretische Wichtigkeit hätte, versteht sich von selbst.

Trotz der Lückenhaftigkeit der voranstehenden Arbeit habe ich sie dennoch veröffentlicht, und zwar in der Absicht, jüngere Chemiker, die zugleich Botaniker sind, und denen ein grosses Pflanzenmaterial zu Gebote steht, dadurch zu einer umfangsreicheren Untersuchung über das Vorkommen von Nitriten und Nitraten zu veranlassen, und im Interesse der Wissenschaft wünsche ich sehr, dass bald eine berufene Hand zu einer solchen Arbeit sich finde.

II.
Weitere Beiträge zur näheren Kenntniss des Jods, Broms und Chlors.

Wie vollständig auch unsere Kenntnisse über das Verhalten der genannten Stoffe zu den übrigen einfachen und zusammengesetzten, *namentlich unorganischen* Körpern zu

sein scheinen, so dürfen sie doch noch keineswegs
schöpfend betrachtet werden. Schon vor einiger
dies. Journ. LXXXIV, 385) habe ich eine Reihe die
bildner betreffender neuer, zum Theil sehr räthi
Thatsachen ermittelt, und in nachstehenden Mitth
wird von weiteren Reactionen derselben die Re
welche nicht minder sonderbar und beachtenswerth

Jod. Hundert Raumtheile gesättigter wässrig
lösung mit drei Raumtheilen (bei gewöhnlicher Tem
gesättigter Sublimatlösung versetzt, liefern ein (
welches noch merklich stark gelbbraun gefärbt ist,
nach Jod riecht, und aus dem dieser Körper auc
bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, wie aus d
lich rasch erfolgenden Bläuung eines mit Stärkekle
hafteten Papierstreifens erhellt, den man in einen
über dem besagten Gemisch aufhängt. Ob nun gl
einem solchen Verhalten hervorzugehen scheint,
unserer Flüssigkeit noch freies Jod vorhanden sei,
mag dieselbe den damit vermischten Kleister doc
im mindesten mehr zu bläuen. Fügt man aber den
haltigen Gemische Chlor-, Brom- oder Jodwassers
zu, so erfolgt augenblicklich tiefste Bläuung dessel
auch eine gleiche Wirkung die löslichen Haloids
Chlors, Broms und Jods hervorbringen, z. B. diejen
Ammoniums, Kaliums, Natriums, Calciums, Zinks
u. s. w. Die Sauerstoffsäuren und deren Salze, z. B.
felsäure, Salpetersäure oder Natronsulfat oder K
lassen das kleisterhaltige Gemisch ungebläut. Schon
Sublimatlösung derjenigen des Jods beigefügt, bera
letztere der Fähigkeit, den Kleister zu bläuen, ob
diesen Mischungsverhältnissen das stärkehaltige
bald eine violette Färbung annimmt.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass das Que
chlorid auf die Jodlösung einen entfärbenden Einfl
übt, obwohl in einem schwachen Grade, wie darau
sehen, dass 100 Raumtheile Jodwasser 52 Raumtheil
matlösung zur vollständigen Entfärbung erfordern.
verständlich vermag ein derartiges Gemisch den
Kleister ebenfalls nicht mehr zu bläuen; verhältnis

viel festes Chlorkalium, Kochsalz oder Bromkalium zum kleisterhaltigen Gemisch gefügt, verursachen jedoch bald eine tiefe Bläuung, wie diess auch die Chlor- oder Bromwasserstoffsäure thut. Wird zu dem mit Jod gesättigten Wasser, welches 3 p.C. Sublimatlösung enthält, verhältnissmässig nur wenig Wasserstoffsuperoxyd gefügt, so vermag ein solches Gemisch auch unter Beihülfe der löslichen Chlor- oder Brommetalle den Kleister nicht mehr zu bläuen, wohl aber mittelst der Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums. Die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods verursachen jedoch augenblicklich die stärkste Bläuung, nicht aber die Sauerstoffsäuren, z. B. SO_3 für sich allein; sie thun diess aber unter der gleichzeitigen Mitwirkung der löslichen Chlor- und Brommetalle. Auch die gelösten Hypochlorite, sowie Chlor- und Bromwasser, bewirken bei der Anwesenheit von Chlor- und Brommetallen eine tiefe Bläuung, falls jene Substanzen nicht im Ueberschusse angewendet werden. Noch ist hier zu erwähnen, dass HO_2 nur in verhältnissmässig kleiner Menge zu der besagten sublimathaltigen und noch merklich stark gelbbraun gefärbten Jodlösung gefügt, diese vollständig entfärbt uud geruchlos macht.

Aehnlich der Sublimatlösung wirkt auch diejenige des salpetersauren Quecksilberoxyds auf die wässrige Lösung ein; es bestehen jedoch zwischen dem Verhalten beider Salze einige Unterschiede, welche nicht unerwähnt bleiben dürfen; vorerst sei aber bemerkt, dass die zu meinen Versuchen angewendete Quecksilbersalzlösung 20 p.C. HgO enthielt.

Hundert Gramme der gesättigten Jodlösung erfordern zu ihrer vollständigen Entfärbung nicht mehr als zwei Tropfen der besagten Quecksilberlösung, woraus erhellt, dass dieselbe ungleich stärker entfärbend auf das Jodwasser einwirkt, als diess die Sublimatlösung thut. Das so erhaltene Gemisch ist anfänglich vollkommen klar; es scheiden sich jedoch aus ihm nach und nach winzige Mengen Quecksilberjodids aus, bald in der rothen, bald gelben Beschaffenheit und nicht selten auch beide Modificationen gleichzeitig neben einander aus, so dass man ein Gemenge gelber und rother Krystallchen erhält; wozu ich noch bemerken will,

dass das gelbe Jodid nicht von selbst, sondern nur durch Druck in das rothe übergeführt wird.

Die durch das Quecksilberoxydnitrat vollständig entfärbte Jodlösung bläut für sich den Kleister nicht im mindesten, thut diess jedoch plötzlich und in augenfälligster Weise unter Mitwirkung sowohl der löslichen Haloidsalze des Chlors, Broms und Jods, als auch der Wasserstoffsäuren dieser Salzbildner, während die Sauerstoffsäuren und deren Salze ohne alle Wirkung auf das Gemisch sind, wie z. B. die Schwefelsäure und das Glaubersalz. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert jedoch das Gemisch nach einigen Stunden, bei der Siedhitze des Wassers schon in wenigen Minuten, die Fähigkeit, unter Beihülfe der löslichen Chlormetalle den Kleister zu bläuen, während die Jodmetalle (Jodkalium) im stärksten Grade, die Brommetalle in schwächerem diese Wirkung immer noch hervorbringen, so wie auch noch eine Bläuung durch die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods, oder durch die Sauerstoffsäuren bei Anwesenheit von Chlormetallen, z. B. Kochsalz, verursacht wird.

Die durch unser Quecksilbernitrat entfärbte Jodlösung in ihrem frischen Zustande mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, bläut den Kleister unter Mitwirkung der Chlor- und Brommetalle ebenfalls nicht mehr, thut diess aber wohl noch mit Hülfe der Jodmetalle und derjenigen Mittel, durch welche die HgCl- und HO_2-haltige Jodlösung wieder befähigt wird, den Stärkekleister zu bläuen. Noch muss ich bemerken, dass die Lösung des essigsauren Quecksilberoxyds durchaus wie diejenige des Nitrates sich verhält, d. h. gleiche Mengen der Lösungen beider Salze von gleichem Procentgehalt an HgO auch die gleichen Mengen gesättigter Jodlösung entfärben.

Auch verdient noch erwähnt zu werden, dass das Ammoniak aus der durch diese Salze entfärbten Jodlösung eine rothbraune Substanz niederschlägt, welche ich noch nicht weiter untersucht habe, und von der ich glaube, dass sie aus einem basischen Quecksilbersalze, Quecksilberamid und Jodquecksilber zusammengesetzt sein dürfte.

Wird zu gesättigter Jodlösung so viel gelöstes Kali gefügt, dass jene Flüssigkeit nicht bloss völlig entfärbt erscheint, sondern auch noch merklich stark alkalisch reagirt und beigemengten Kleister gänzlich ungefärbt lässt, so tritt dennoch tiefste Bläuung des Gemisches ein, wenn man demselben die löslichen Holoidsalze des Chlors, Broms und Jods (natürlich mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers) beifügt, wie z. B. Salmiak, Kochsalz, Brom- oder Jodkalium, wie auch die gleiche Wirkung durch den Rohr- oder Traubenzucker hervorgebracht wird. Die in der angegebenen Weise durch Kali entfärbte Jodlösung besitzt jedoch die erwähnten Eigenschaften nur im frischen Zustande; sie verliert dieselben nach und nach von selbst, so dass z. B. nach 24 Stunden von ihr keine der beschriebenen Reactionen mehr verursacht wird. Bei der Siedhitze des Wassers gehen diese Eigenschaften schon in wenigen Minuten verloren und ebenso werden sie beinahe augenblicklich durch Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Schon vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass die Jodmetalle überhaupt, namentlich aber das Jodkalium einen schützenden Einfluss gegen die Einwirkung der freien Alkalien auf das freie Jod auszuüben scheinen, und ich finde, dass auch das Chlorammonium in einem hohen Grade diese Eigenschaft besitze. Wenn 100 Grm. gesättigten Jodwassers z. B. durch 0,3 Grm. einer Kalilösung nicht nur vollständig entfärbt, sondern auch noch so alkalisch werden, dass sie das Curcumapapier sofort bräunen, also kein freies Jod mehr zu enthalten scheinen, und wenn ferner 100 Grm. der gleichen Jodlösung, mit einigem Kleister vermischt, 1,25 Grm. besagter Kalilösung zu vollständiger Entbläuung bedürfen, so wird dieselbe Menge Jodwasser, in welcher man vorher 1 Grm. Salmiak gelöst, und die man mit Kleister vermischt hatte, 20 Grm. Kalilösung zur Entfärbung der unter diesen Umständen gebildeten Jodstärke erfordern. Je reicher die mit Kleister vermischte Jodlösung an Chlorammonium ist, desto mehr muss auch gelöstes Kali angewendet werden, damit das Gemisch sich völlig entbläue. Hat man z. B. 6 Grm. Salmiak in 100 Grm. Jodwasser gelöst, so sind *zur Entfärbung* volle 91 Grm. Kali-

lösung nöthig, und selbst dieses so stark alkalische Gemisch bläut sich noch etwas beim Zufügen weiteren Salmiaks und bis zur Undurchsichtigkeit tief bei Anwendung löslicher Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums.

Kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dass das Chlorammonium diesen schützenden Einfluss nicht nur gegen das Kali, sondern auch noch gegen alle Oxyde ähnlicher Art ausübt. Werden z. B. 100 Grm. unserer Jodlösung schon durch einige Tropfen wässrigen Ammoniaks völlig entfärbt, so bedarf die gleiche Menge Jodwassers, in welcher 1 Grm. Salmiak gelöst und die mit Kleister vermengt worden, zur vollständigen Entbläuung der Jodstärke 20 Grm. des gleichen Ammoniaks und bei reicherem Salmiakgehalt der Jodlösung eine noch grössere Menge.

Bemerkenswerth ist auch noch die Thatsache, dass der Kleister schon für sich allein in sehr merklichem Grade das freie Jod vor der Einwirkung des Ammoniaks schützt, wie daraus erhellt, dass 100 Grm. kleisterhaltiger Jodlösung 3 Grm. wässrigen Ammoniaks zur gänzlichen Entfärbung erheischen, während erwähntermaassen die gleiche Menge reiner Jodlösung schon durch eben so viele Tropfen des gleichen Ammoniaks vollständig entfärbt wird.

Da alle diese Reactionen (für mich wenigstens) noch durchaus räthselhaft sind, so verdient jede möglicher Weise darauf bezügliche Thatsache Beachtung, wesshalb ich auch hier nicht unerwähnt lassen will, dass die Anwesenheit des Chlorammoniums, wie auch des Jodkaliums u. s. w. eine Veränderung der Farbe des Jodwassers verursacht, denn nicht nur wird dadurch dieselbe heller, sondern sie geht auch aus Rothbraun in Gelb über, wovon man sich bei Anwendung grösserer Mengen von Jodlösung einfach so überzeugen kann, dass man darin Salmiak oder Jodkalium löst und die Färbung dieses Gemisches mit derjenigen der reinen Jodlösung vergleicht. Diese optische Veränderung deutet offenbar darauf hin, dass das Chlorammonium oder die löslichen Jodmetalle gegen das in Wasser gelöste Jod auch in chemischer Hinsicht nicht völlig gleichgültig sich verhalten und diese Materien in irgend einen Verbindungs-*zustand treten*, welcher mit dem besprochenen schützenden

Einflusse der genannten Salze irgendwie zusammenhängen dürfte. Und dieser Zusammenhang ist für mich um so wahrscheinlicher, als alle Haloidsalze eine ähnliche Farbenveränderung der wässrigen Jodlösung bewirken, die gleichen Salze aber auch das Jod gegen die Einwirkung der Alkalien schützen, obwohl in einem schwächeren Grade, als diess die löslichen Jodmetalle und der Salmiak thun. So z. B. erfordern 100 Grm. Jodlösung, mit Kochsalz gesättigt und mit Kleister vermischt, zur völligen Entbläuung der entstandenen Jodstärke drei Mal so viel Kalilösung, als die gleiche Menge des reinen kleisterhaltigen Jodwassers. Noch ist zu bemerken, dass die Sauerstoffsalze, wie z. B. Salpeter, Glaubersalz u. s. w. eben so wenig als die Chlorate, Bromate und Jodate weder eine Veränderung der Farbe des Jodwassers bewirken, noch auch einen schützenden Einfluss auf das Jod gegen die Einwirkung der Alkalien ausüben.

Brom. 100 Grm. wässriger Bromlösung ($\frac{1}{500}$ Brom enthaltend) mit 0,6 Grm. der vorhin erwähnten salpetersauren Quecksilberlösung versetzt, liefern ein farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches aber nichts desto weniger noch eine Bleichkraft besitzt, völlig eben so gross als diejenige der reinen Bromlösung, wie man sich hiervon mittelst Indigolösung leicht überzeugen kann. Das farblose Gemisch mit den löslichen Haloidsalzen des Chlors und Broms (die Quecksilberverbindungen selbstverständlich wieder ausgenommen) oder der Wasserstoffsäuren dieser Körper, oder mit Chlorwasser versetzt, färbt sich augenblicklich braungelb und entwickelt einen starken Geruch nach Brom, während die reinen Sauerstoffsalze, z. B. Kalinitrat, Natronphosphat, Bittererdesulfat u. s. w. ohne alle Wirkung auf das Gemisch sind. Die freien stärkeren Sauerstoffsäuren, organische wie unorganische, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kleesäure u. s. w. färben jedoch das Gemisch noch deutlich, obwohl in merklich schwächerem Grade, als diess die Haloidsalze thun. Auch das Wasserstoffsuperoxyd verursacht anfänglich eine schwache Bräunung, welche jedoch wieder rasch verschwindet unter noch sichtlicher Entwickelung von Sauerstoffgas, und es hat nun das bromhaltige Gemisch die Fähigkeit *verloren, durch die* vorhin ange-

führten Mittel wieder gebräunt zu werden oder die In
lösung zu zerstören.

Gegenüber der wässrigen Bromlösung verhält sicl
essigsaure Quecksilberoxyd vollkommen gleich dem Ni
und was das Quecksilberchlorid betrifft, so wirkt es
auch ähnlich beiden Salzen, jedoch namhaft schwächer
daraus erhellt, dass ein Raumtheil der erwähnten I
lösung zur vollständigen Entfärbung volle drei Raumt
gesättigter Sublimatlösung erfordert, welches Gemisc
dessen ebenfalls noch Bleichvermögen besitzt und c
Kochsalz deutlich gebräunt wird. Ammoniak schläg
der durch die Quecksilberoxydsalze entfärbten Broml
eine schwefelgelbe Verbindung nieder, die ohne Zv
analog zusammengesetzt ist derjenigen, welche durch
moniak aus der mit den gleichen Salzen entfärbten
lösung gefällt wird, und es dürfte wohl der Mühe v
sein, die Zusammensetzung dieser jod- und bromhal
Verbindungen genauer zu ermitteln.

Erhitzt man in einer Retorte das durch salpeter-
essigsaure Quecksilberoxyd geruch- und farblos gewo
Bromwasser bis zum Sieden, so destillirt anfänglich
Flüssigkeit über, welche bräunlich gefärbt ist, nach
riecht, die Indigolösung zerstört, den Jodkaliumkl
bläut, kurz alle Reactionen des freien Broms hervorb
Später geht eine farblose Flüssigkeit über, welche sicl
reines Wasser verhält, nichts desto weniger besitzt abe
flüssige Rückstand in der Retorte immer noch einiges B
vermögen. Fügt man zu dem besagten Rückstand e
Tropfen Salzsäure, so färbt er sich schwach gelb und l
bei seiner Destillation aufs Neue bromhaltiges Wasser,
jedoch bald reines folgt. Der nun noch vorhandene
lose Rückstand hat jetzt alle Bleichkraft verloren, l
mit Ammoniak einen weissen Niederschlag und lässt
haupt durch kein Mittel mehr Brom in sich erkennen

Ich habe auch durch Quecksilbernitrat entfärbte I
lösung unter jeweiliger Erneuerung des verdampften W
stundenlang offen im Sieden erhalten, ohne dadurch
Brom aus der Flüssigkeit entfernen zu können; wie d
abzunehmen war, dass dieselbe immer noch ein schw

Bleichvermögen zeigte, mit Ammoniak einen lichtgelben Niederschlag lieferte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt einen feuchten über ihr aufgehangenen Streifen Jodkaliumhaltigen Stärkepapiers allmählich bläute.

Chlor. 100 Grm. gesättigter wässriger Chlorlösung mit 5 Grm. Quecksilbernitratlösung von 20 p.C. HgO-Gehalt versetzt, liefern ein völlig farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches durch die festen löslichen Chlormetalle, z. B. Kochsalz oder auch durch die Chlorwasserstoffsäure wieder gelblich gefärbt wird und gleichzeitig einen äusserst starken Geruch nach Chlor entwickelt, eine Wirkung, die in merklichem Grade weder die Sauerstoffsäuren noch deren Salze hervorbringen. Die quecksilbersalzhaltige Chlorlösung besitzt ein Bleichvermögen, welches auffallender Weise dasjenige des reinen Chlorwassers noch um ein Namhaftes übertrifft. Wenn z. B. bei meinen Versuchen 10 Grm. reinen Chlorwassers 180 Grm. einer titrirten Indigolösung zerstörten, so vermochte dieselbe Menge Chlorwasser, mit 0,5 Grm. der erwähnten Quecksilberlösung vermischt, 270 Grm. der gleichen Indigotinctur zu entbläuen. Zwischen der reinen und quecksilberhaltigen Chlorlösung besteht auch noch der bemerkenswerthe Unterschied, dass die erstere etwas rascher als die letztere die Indigolösung zerstört. Vermischt man auf einmal 10 Grm. reiner Chlorlösung, z. B. mit 150 Grm. der titrirten Indigotinctur, so wird diese beinahe augenblicklich zerstört sein, während eine gleiche Menge derselben mit 10,5 Grm. der nitrathaltigen Chlorlösung vermischt, einige Minuten zur vollständigen Entbläuung erfordert. Führt man aber in dieses noch blaue Gemisch Salzsäure, Kochsalz oder andere lösliche Chlormetalle ein, so erfolgt beinahe augenblicklich Zerstörung der Indigolösung, gerade so, als ob reines Chlorwasser angewendet worden wäre.

Werden 10,5 Grm. der quecksilberhaltigen Chlorlösung, die also für sich allein 270 Grm. Intigotinctur zu zerstören vermöchten, erst mit Kochsalz in Berührung gesetzt, so wird zwar zugefügte Indigolösung sofort entbläut, davon aber nicht mehr als *180 Grm. zerstört.*

Ich darf diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne vorher noch einiger weiteren, das Chlor, Brom und Jod betreffenden Thatsachen zu erwähnen, welche, wie man sehen wird, auffallend und räthselhaft genug sind.

Man pflegt anzunehmen, dass die Indigolösung vom Chlorwasser sofort zerstört werde; diess ist jedoch nur dann der Fall, wenn letzteres in grossem Ueberschusse angewendet wird. Wie nachstehende Angaben zeigen, übt das Wasser auf die Kräftigkeit, mit der das in ihm gelöste Chlor auf den Indigo zerstörend einwirkt, einen grossen und zwar hemmenden Einfluss aus, welcher jedoch durch das Einführen gewisser Substanzen in die wässrige Chlorlösung nicht nur aufgehoben werden kann, sondern, was noch auffallender erscheinen muss, es erlangt das Chlor gegenüber der Indigolösung bei Gegenwart von Materien, welche man als chemisch gleichgültig gegen diesen Salzbildner zu betrachten pflegt, ein Bleichvermögen, dasjenige der reinen wässrigen Chlorlösung um ein Namhaftes übertreffend, wovon wir übrigens schon weiter oben ein Beispiel kennen gelernt haben.

Hat man Indigolösung so titrirt, dass 100 Grm. derselben durch 5 Grm. gesättigten Chlorwassers im Laufe einiger Secunden entbläut werden, so würde die Annahme, dass nun alles angewendete Chlor zur Zerstörung des Indigos verbraucht sei, eine sehr irrige sein, wie diess aus folgenden Angaben erhellen wird. Wendet man auf 100 Grm. der titrirten Indigolösung nur 1 Grm. unseres Chlorwassers an, so werden dieselben auch durch diese kleinere Chlormenge noch zerstört, welche Bleichwirkung freilich nur allmählich, d. h. im Laufe einer halben Stunde erfolgt. 1 Grm. des gleichen Chlorwassers vermag selbst 200 Grm. unserer Indigolösung zu zerstören, worüber jedoch einige Stunden vergehen; werden aber diesen Gemischen nur einige Tropfen Salzsäure zugefügt, so erfolgt die Entbläuung beinahe augenblicklich. Versetzt man 100 Grm. der titrirten Indigolösung mit 1 Grm. Salzsäure, so wird dieses Gemisch durch 1 Grm. Chlorlösung im Laufe von 15—20 Secunden *entbläut*. Fügt man zu 600 Grm. Indigolösung 1 Grm. *Chlorwasser*, so wird jene allerdings etwas heller, aber bei

noch so langem Stehen doch nicht mehr völlig entbläut werden, noch weniger daher Gemische, die noch reicher an Indigolösung sind, z. B. ein solches, welches auf 1 Grm. Chlorwasser 1000 Grm. Indigolösung enthält. Und hat man solche Gemische in offenen oder verschlossenen Gefässen, im Lichte oder in der Dunkelheit auch nur wenige Stunden stehen lassen, so werden sie selbst bei Zusatz von Salzsäure sich nicht mehr entbläuen, während dieselben, wie bereits erwähnt, im frisch bereiteten Zustand diess beinahe augenblicklich thun. Das Vermögen, die Bleichwirkungen des Chlorwassers gegenüber der Indigolösung nicht nur zu beschleunigen, sondern auch noch zu steigern, kommt indessen nicht bloss der Salzsäure, sondern auch den kräftigeren Sauerstoffsäuren unorganischer und organischer Art zu, wie z. B. der Schwefelsäure, Salpeter-, Phosphor-, Klee-, Wein-, Essigsäure u. s. w., obwohl die Salzsäure etwas kräftiger als alle die übrigen wirkt.

Mit dieser Wirkungsweise der bezeichneten Säuren dürfte vielleicht auch folgende Thatsache zusammenhängen. Ein Theil gesättigter Chlorlösung mit tausend Theilen Wasser verdünnt, liefert ein Gemisch, welches selbstverständlich kaum nach Chlor riecht oder schmeckt. Bedeckt man den Boden einer Flasche mit etwa 50 Grm. dieser Flüssigkeit, so wird ein darüber aufgehangener Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapiers erst nach 15—20 Minuten an seinen Rändern schwach violett gefärbt erscheinen; lässt man aber in die verdünnte Chlorlösung vorher nur einige Tropfen Salzsäure fallen, so wird die Färbung des erwähnten Papiers schon nach eben so vielen Secunden beginnen und dasselbe bereits merklich gebläut sein, wenn der über dem angesäuerten Chlorwasser hängende Streifen noch weiss ist.

Gegenüber der Indigolösung besitzt auch das Jod ein Bleichvermögen, und ich finde, dass 10 Grm. gesättigter wässriger Jodlösung 100 Grm. meiner titrirten Indigotinctur im Laufe von 3—4 Minuten vollständig entbläuen. Bei den vielen sonstigen zwischen dem Chlor und Jod bestehenden Aehnlichkeiten sollte man vermuthen, dass die Salzsäure u. s. w. *auch das Bleichvermögen* des Jods erhöhen

würde. Dem ist aber keineswegs so; denn nicht nur wird von der besagten Säure kein solcher Einfluss ausgeübt, sondern es vermindert dieselbe die Bleichkraft des Jods so sehr, dass sie so gut als vernichtet wird, wie diess folgende Angaben zeigen werden. 100 Grm. der erwähnten Indigolösung werden, wie schon bemerkt, durch 10 Grm. gesättigter Jodlösung in wenigen Minuten zerstört, die gleiche Menge Indigotinctur aber, nur mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, kann tagelang mit 10 Grm. Jodlösung zusammengemischt sein, ohne in merklichem Grade entbläut zu werden, obwohl mittelst Stärkekleisters die Anwesenheit freien Jods in einem solchen Gemische noch leicht sich nachweisen lässt. 10 Grm. Indigolösung mit einem Tropfen Salzsäure und 10 Grm. Jodwasser vermischt, erscheinen erst im Laufe einiger Stunden völlig entbläut, und beifügen will ich noch, dass auch die kräftigeren unorganischen und organischen Sauerstoffsäuren ähnlich der Salzsäure wirken. Aus diesen Thatsachen geht daher hervor, das schon kleine Mengen freier Säuren die Bleichkraft der wässrigen Jodlösung gegenüber der Indigotinctur wo nicht völlig, doch beinahe gänzlich aufheben. Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, dass mit der beschriebenen Wirkungsweise auch die von mir beobachtete Thatsache zusammenhängt, dass das Ergebniss der oben erwähnten Versuche verschieden ausfällt, je nachdem die dabei angewendete Indigotinctur wie gewöhnlich noch sehr sauer ist oder aber (durch Alkalien) abgestumpft ist. Wie man leicht einsieht, wird im ersteren Fall das Chlorwasser rascher zerstörend auf die zugefügte Indigolösung einwirken, als diess im letzteren geschieht, und umgekehrt wird auf eine noch merklich saure Indigolösung das Jodwasser keine merkliche Bleichwirkung mehr hervorbringen, während es die abgestumpfte Tinctur leicht zerstört. Wer daher die oben erwähnten Versuche wiederholen und bestätigt finden will, der muss sich einer Indigolösung bedienen, die keine freie Schwefelsäure mehr enthält.

Noch ist zu erwähnen, dass auch die löslichen Jodmetalle und namentlich das Jodkalium auf das Bleichvermögen des in Wasser gelösten Jods einen hemmenden Ein-

fluss ausüben, der jedoch weniger stark als derjenige der Säuren ist. Werden z. B. 100 Grm. der titrirten Indigolösung mit 0,5 Grm. Jodkalium versetzt, so dauert es 3—4 Stunden, ehe 10 Grm. Jodlösung diejenige des Indigos völlig zerstört haben, während erwähntermaassen bei Abwesenheit des Jodsalzes diese Wirkung in eben so viel Minuten hervorgebracht wird.

Was das Verhalten des Broms betrifft, so steht dasselbe nahezu in der Mitte zwischen demjenigen des Chlors und Jods, wie diess in so vielen anderen Beziehungen der Fall ist. Hat man es mit einer wässrigen Bromlösung zu thun, die so ist, dass 1 Grm. derselben hinreicht, um 100 Grm. der titrirten Indigolösung zu zerstören, so wird 1 Grm. solchen Bromwassers nur wenig mehr als 100 Grm. der gleichen Indigolösung entbläuen, selbst wenn diese auch vorher stark mit Salzsäure u. s. w. versetzt worden, woraus erhellt, dass die Anwesenheit der Säuren das Bleichvermögen des Broms nur in einem so schwachen Grade steigert, dass dasselbe beinahe unverändert bleibt; wobei jedoch nicht unerwähnt bleiben darf, dass die angesäuerte Indigolösung doch etwas rascher als die ungesäuerte durch das Bromwasser entbläut wird.

Was die besprochenen Beziehungen der drei Salzbildner zu den Säuren betrifft, so könnte man das Brom als neutral bezeichnen, während vom Chlor und Jod sich sagen lässt, dass das Verhalten des einen genau das Gegentheil von demjenigen des anderen ist.

Chlorkalk. Dass die unterchlorigsauren Salze ein ausgezeichnetes Bleichvermögen besitzen, ist eine der bekanntesten Thatsachen der Chemie; nach meinen Beobachtungen äussert sich aber dasselbe je nach Umständen auf verschiedenartige Weise, und man kann sagen, dass die Hypochlorite gegenüber der Indigolösung ganz ähnlich dem freien Chlor sich verhalten, d. h. die Bleichkraft der genannten Salze erhöht. Enthält die Versuchsindigolösung keine freie Schwefelsäure, so wird dieselbe von den gelösten Hypochloriten, z. B. vom Chlorkalk, wie von dem reinen Chlorwasser, nicht so rasch als die angesäuerte Tinctur zerstört. Brauchen z. B. 150 Grm. einer abgestumpften Indigolösung

eine Stunde Zeit, um durch 1 Grm. einer bestimmten Chlorkalklösung völlig zerstört zu werden, so wird eine gleiche Menge dieser Hypochloritlösung 250 Grm. unserer Indigotinctur in wenigen Secunden zu entbläuen vermögen, falls letztere vorher mit HCl u. s. w. angesäuert worden. 250 Grm. angesäuerter Tinctur, ebenfalls mit 1 Grm. unserer Chlorkalklösung vermischt, können stundenlang stehen, ohne sich völlig zu entbläuen, und thun nun diess nicht mehr selbst bei Zusatz von Salzsäure, was beweist, dass in dem Gemisch kein Chlorkalk mehr enthalten ist.

Wenn nun obigen Angaben gemäss die freien Säuren das Bleichvermögen des Chlorkalk erhöhen, so erklärt sich diese Thatsache leicht aus dem Einflusse, den die gleichen Säuren auf die Bleichkraft des reinen Chlorwassers ausüben, worauf auch immer ein solcher Einfluss beruhen mag. Da die Chlorkalklösung neben einem Hypochlorit auch noch Chlorcalcium enthält, so wird durch die Einwirkung der Säuren auf diese beiden Salze das in ihnen enthaltene Chlor entbunden, dessen Bleichkraft dann unter dem Einflusse der vorhandenen freien Säure gesteigert wird, so dass es im Grunde die gleiche Sache ist, ob man durch reines Chlorwasser oder durch Chlorkalk die gehörig angesäuerte Indigolösung zerstört.

Schlussbemerkung. Nach Darlegung der sonderbaren, die Salzbildner betreffenden Thatsachen wird man vielleicht erwarten, dass ich eine Erklärung derselben versuche; aus naheliegenden Gründen thue ich diess nicht und beschränke mich auf die einzige Bemerkung, dass die Mehrzahl der oben beschriebenen Reactionen auf Verbindungszustände des Chlors, Broms und Jods hindeutet, über welche wir dermalen noch wenig Sicheres zu sagen vermögen.

III.

Ueber die Veränderung der Farbe der Indigolösung, durch die löslichen Quecksilberoxydsalze verursacht.

Obwohl die nachstehenden Angaben von keiner besonderen Bedeutung zu sein scheinen, so glaube ich sie doch

an die obigen Mittheilungen reihen zu sollen, weil dieselben nach meinem Dafürhalten Bezug auf einige der vorhin besprochenen Thatsachen haben und daher später zur Erklärung der bis jetzt noch so räthselhaften Erscheinungen Einiges beitragen können. Lässt man in 100 Grm. Wasser, durch Indigolösung nicht ganz bis zur Undurchsichtigkeit gebläut, einige Tropfen einer concentrirten Lösung salpeter- oder essigsauren Quecksilberoxyds fallen, so erhält man ein Gemisch, welches grün gefärbt und auch heller als das reine Indigowasser ist. Die grüne Färbung dieser Flüssigkeit wird aber sofort wieder in die ursprünglich rein blaue übergeführt durch die löslichen Haloidsalze des Chlors, Broms und Jods, wie auch durch die Wasserstoffsäuren dieser Stoffe und eben so durch die stärkeren unorganischen oder organischen Säuren, nicht aber durch die reinen Sauerstoffsalze, z. B. durch Kalisalpeter u. s. w. Beifügen will ich noch, dass das gelöste Quecksilberchlorid zwar auch in ähnlicher Weise farbenverändernd auf die Indigolösung einwirkt, aber in einem viel schwächeren Grade, als diess die beiden anderen Quecksilberoxydsalze thun.

IV.
Einige Notizen über das Chlorbrom.

Gleiche Raumtheile stark braunroth gefärbter wässriger Bromlösung von 1 p.C. Br-Gehalt und mit Chlor gesättigten Wassers liefern ein hellgelbes Gemisch, dem man durch eine Reihe von Mitteln das Chlor entziehen und eben dadurch die ursprüngliche Färbung der Bromlösung wieder hervorrufen kann.

Fein zertheilter Schwefel (*Lac Sulphuris*) oder Phosphor, Zink- oder Eisenfeile mit unserem Gemisch nur kurze Zeit geschüttelt, färben dasselbe wieder braunroth oder machen es bei längerem Schütteln gänzlich farblos. Ebenso verhalten sich das Stickoxyd, die Untersalpetersäure, die schweflige, unterphosphorige, phosphorig-arsenige, Klee- und Ameisensäure, das Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak, wie

auch die wässrigen Lösungen der Eisen- und Zinnoxydulsalze.

Die durch die erwähnten Substanzen bewirkte Bräunung der gelben Chlorbromlösung beruht selbstverständlich auf einer Chlorentziehung: der Phosphor, das Zink u. s. w. verbinden sich zuerst mit dem Chlor und machen dadurch das Brom frei, in Folge dessen das Gemisch sich bräunt. Bei längerer Einwirkung jener Materien gehen dieselben auch eine Verbindung mit dem Brom ein, was die vollständige Entfärbung unserer Flüssigkeit nach sich zieht. Die Bräunung des Gemisches, durch NO_2 oder NO_4 verursacht, beruht auf der Oxydation dieser Stickstoffverbindungen zu Salpetersäure, zu welchem Vorgang die heutige Theorie den hierfür nöthigen Sauerstoff aus dem vorhandenen Wasser beziehen muss, dessen H sie zunächst mit dem Chlor zu Salzsäure sich verbinden lässt. Bei weitergehender Einwirkung von NO_2 und NO_4 auf die besagte Lösung werden diese ebenfalls zu NO_5 oxydirt unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoffsäure, wesshalb die anfänglich eingetretene Bräunung unseres Gemisches verschwindet.

Kaum ist nöthig zu bemerken, dass durch SO_2, PO, PO_3 u. s. w. das in der gelben Flüssigkeit enthaltene Brom desshalb in Freiheit gesetzt wird, weil die schweflige Säure u. s. w. den heutigen Ansichten gemäss durch den Sauerstoff des Wassers zu Schwefelsäure u. s. w. oxydirt wird und der H dieses Wassers zunächst mit dem Chlor sich verbindet, wobei es sich von selbst versteht, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von SO_2 u. s. w. auch diese zu SO_3 sich oxydirt unter Bildung von HBr.

Eben so leicht erklärt sich die durch Ammoniak hervorgebrachte Wirkung. Wird hiervon nicht zu viel zu der Chlorbromlösung gefügt, so wirkt in bekannter Weise nur das Chlor auf das Ammoniak ein, bei einem Ueberschusse des letzteren erleidet auch dieses von Seiten des Broms eine ähnliche Zersetzung, was natürlich die gänzliche Entfärbung unseres Gemisches zur Folge haben muss.

Von der Oxalsäure wissen wir, dass sie in Chlorwasser zu Kohlensäure oxydirt wird unter Bildung von HCl, *während jene Säure* unter sonst gleichen Umständen in der

wässrigen Bromlösung so gut als unverändert bleibt; wesshalb sie auch die gelbe Chlorbromlösung unter Entbindung von Kohlensäure nur bräunt, selbst wenn dieselbe im Ueberschusse angewendet wird. Auch die Ameisensäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur vom wässrigen Chlor zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, welche Zersetzung sie übrigens auch durch das Bromwasser erleidet; da aber das Chlor zuerst auf die Ameisensäure einwirkt, so wird durch letztere die gelbe Chlorbromlösung nur gebräunt, falls man von der Säure nicht mehr anwendet, als das vorhandene Chlor zu zerstören vermag. Durch einen Ueberschuss der Ameisensäure wird die besagte Lösung bald gänzlich entfärbt.

Was das Wasserstoffsuperoxyd betrifft, welches gegenüber dem Chlorbrom die Rolle einer oxydirbaren Materie spielt, so erklärt sich dieses sonderbare Verhalten aus der früher schon von mir ermittelten Thatsache, dass HO_2 mit dem Chlor und Brom in die Wasserstoffsäuren dieser Körper und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzt. Das der Chlorbromlösung beigemischte Wasserstoffsuperoxyd wirkt in der angegebenen Weise zuerst auf das vorhandene Chlor ein, welches dann seinerseits mit weiterem HO_2 in Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff sich umsetzt, was die gänzliche Entfärbung der anfänglich gebräunten Flüssigkeit zur Folge hat.

Gewöhnlicher reiner Aether zu gleichen Raumtheilen mit der lichtgelben Chlorbromlösung zusammengeschüttelt, entzieht derselben sofort ihren ganzen Gehalt an Chlorbrom und wird unter Entfärbung jener Flüssigkeit selbst lichtgelb gefärbt. Schüttelt man nun den chlorbromhaltigen Aether mit wässriger schwefliger oder arseniger Säure, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. zusammen, so färbt sich derselbe stark gelbbraun, vorausgesetzt, die genannten Substanzen werden nicht im Ueberschusse dem Aether zugefügt, in welchem Falle er selbstverständlich gänzlich entfärbt wird. Wie man leicht einsieht, hängen mit den erwähnten Reactionen auch die folgenden zusammen. So wenig als das Chlorjod den Stärkekleister bläut, vermag das Chlorbrom *denselben gelbroth* zu färben; wenn man

daher den durch reines Brom gefärbten Kleister mit Chlorwasser zusammenmischt, so wird er augenblicklich beinahe farblos; um aber seine rothgelbe Färbung wieder anzunehmen durch alle die Mittel, welche die gelbe Chlorbromlösung bräunen, wie z. B. durch die schweflige Säure u. s. w., wobei es sich wieder von selbst versteht, dass diese Mittel nicht im Ueberschuss angewendet werden dürfen.

LXXVI.
Titrirmethode für Kupfer und Nickel und für Kupfer und Zink.

Von

Dr. C. Künzel.

Eine ammoniakalische Lösung, die ein $\frac{1}{10000}$ Kupfer enthält, reagirt noch ganz deutlich auf frisch gefälltes und feuchtes Schwefelzink, letzteres bräunend, indem sich Zink löst, während Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird. Schwefelzink oder Schwefelnickel zersetzen sich augenblicklich in einer heissen ammoniakalischen Lösung von Kupfer. Eine Lösung, die $\frac{1}{20000}$ Schwefelnatrium enthält, reagirt noch ganz deutlich auf eine ammoniakalische Silberlösung oder eine Lösung von Nitroprussidnatrium.

Gestützt auf diese 3 Reactionen wende ich seit einiger Zeit folgende Titrirmethode für Nickel und Kupfer oder Kupfer und Zink an.

1) *Schwefelnatriumlösung.*

Da käufliches Schwefelnatrium meist kohlensaures Natron, unterschwefligsaures Natron, sowie auch Zwei- und Mehrfach-Schwefelnatrium enthält, kann diess zur Titrirung des Kupfers und Nickels nicht angewendet werden, denn *diese Verbindungen*, als Beimengungen des Schwefelnatriums, *würden zu grossen* Ungenauigkeiten in nachstehender Ana-

lyse durch titrirte Lösung Veranlassung geben. Ich bereite das Schwefelnatrium durch Uebersättigen einer Lösung von kohlensäurefreiem Aetznatron mit Schwefelwasserstoff, und um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben, nachherigem Erhitzen der Lösung in einem enghalsigen Kolben. Die Lösung verdünne ich so, dass ungefähr 1 C.C. derselben 1 Centigrm. Kupfer oder Nickel fällt.

2) *Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Kupfer.*

Ich übersättige eine bekannte Quantität reinen in Salpetersäure gelösten Kupfers mit Ammoniak, verdünne mit Wasser und erhitze im Kölbchen zum Kochen. Zu der heissen Lösung lasse ich nun unter stetem Umschütteln so lange von der Schwefelnatriumlösung zu, bis ein Tropfen der zur Titrirung verwendeten Lösung nicht mehr auf feuchtes frisch gefälltes Schwefelzink reagirt, d. h. es nicht mehr braun färbt. Das Schwefelzink als Indicator für die Ausfällung des Kupfers bereite ich wie folgt: Ich löse gewöhnliches Zink in Salzsäure, übersättige mit Ammoniak und koche mit wenig Schwefelzink, um Blei, was käufliche Zinksorten fast ohne Ausnahme enthalten, vollkommen auszufällen. Die vom Blei befreite ammoniakalische Lösung wird filtrirt und mit so viel Schwefelnatriumlösung versetzt, dass noch eine geringe Menge Zink in Lösung bleibt. Dieser Brei von Schwefelzink mit überschüssiger Zinklösung wird auf mehrfach über einander gelegte platte Filtrirpapiere gegossen und darauf so gleichmässig als möglich vertheilt. Hat das Papier die Lösung etwas angezogen, so ist die weisse feuchte Schwefelzinkschicht für den angegebenen Gebrauch geeignet.

3) *Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Nickel.*

Es wird ebenfalls eine bekannte Menge in Säure gelösten Nickels mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, mit Wasser verdünnt, und nun so viel Schwefelnatriumlösung zugesetzt, bis ein Tropfen der zur Titrirung verwendeten Lösung eine ammoniakalische Lösung von Silber schwach bräunt oder Nitroprussidnatrium röthet, d. h. bis alles Nickel gefällt ist *und man einen geringen* Ueberschuss von Schwe-

felnatrium in Lösung hat. Da nun aber frisch gefälltes Schwefelnickel eine Silberlösung bräunt und eine Nitroprussidnatriumlösung röthet, muss das Schwefelnickel durch Filtriren entfernt werden; filtriren kann man natürlicherweise nach jedem $\frac{1}{10}$ C.C. zugesetzter Schwefelnatriumlösung nicht, wesshalb ich folgende Miniaturfiltrirmethode anwende: Ich tauche einen ganz schmalen Streifen weisses Fliesspapier wenig in die Lösung, alles auf der Lösung etwa schwimmende Schwefelnickel bleibt an dem äussersten Rande des Papierstreifens, während sich die klare Lösung weiter das Papier hinauf zieht. Auf diese feuchte Stelle des Papiers, die kein schwarzes Schwefelnickel enthält, tupfe ich mit einem Glasstabe die Silberlösung oder die des Nitroprussidnatriums.

4) *Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Zink.*

Es könnte diese geschehen, indem man sich als Indicator ebenfalls der Silberlösung wie bei der Titrirung für Nickel bediente, doch ist diess für das Zink weniger genau, da das Schwefelzink als lockerer Niederschlag leichter vom Papier aufgesogen wird, und hauptsächlich weil man das weisse auf dem weissen Fliesspapier aufgesogene Schwefelzink zu schwer bemerken kann. Es ist rathsamer für das Zink, als Indicator reines Nickelchlorür anzuwenden, in der Weise, wie man diess schon seit mehreren Jahren nach meiner Angabe in allen belgischen Zinkhütten für die Gehaltsbestimmung der Zinkerze anwendet.

Die Titrirung der Lösung ist dann richtig, wenn man aus dem mit Kupfer gefundenen Titer der Schwefelnatriumlösung und den Aequivalenten durch Berechnung für Nickel oder Zink fast genau denselben Titer erhält als man durch den Versuch mit letzteren Metallen gefunden hat.

5) *Titrirung von Kupfer und Nickel.*

Das Erz, der Stein, die Legirung oder bei Speisen, die durch bekanntes Schmelzen und Auswaschen des Schmelzproductes erhaltenen arsenfreien Metalloxyde werden in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand

auf etwa 120—150° erhitzt, um Kieselsäure vollkommen abzuscheiden. Von den eingetrockneten und durch Zusatz von Salzsäure in Wasser gelösten Chlormetallen wird Eisen durch Kochen mit essigsaurem Natron, Digeriren mit kohlensaurem Baryt, oder wenn weniger Genauigkeit und grössere Schnelligkeit erforderlich ist, durch Ammoniak abgeschieden. Die eisenfreie (auch vom Baryt befreite) Lösung wird stark mit Ammoniak versetzt, im Kölbchen zum Kochen erhitzt und so lange unter stetem Umschütteln mit der titrirten Schwefelnatriumlösung versetzt, bis ein Tropfen der zu titrirenden Metallösung nicht mehr, wie oben angegeben, auf das Schwefelzink reagirt, d. h. bis alles Kupfer gefällt ist. — Man notirt die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung und berechnet daraus den Kupfergehalt. Nun fährt man fort Schwefelnatriumlösung zuzusetzen bis die zu titrirende Metallösung eine Spur freies Schwefelnatrium enthält, wovon man sich auf die Art und Weise überzeugt, wie oben bei der Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Nickel angegeben wurde. Aus den zur Nickelfällung verbrauchten Cubikcentimetern titrirter Schwefelnatriumlösung wird der Nickelgehalt berechnet.

6) *Titrirung von Kupfer und Zink.*

Man verfährt auf dieselbe Weise wie für Kupfer und Nickel angegeben wurde, nur dass man sich als Indicator für die Ausfällung des Zinks, wie angegeben, besser des Nickelchlorürs bedient.

Die Methode giebt bei genauen Arbeiten für Kupfer Fehlerdifferenzen von höchstens $\frac{1}{4}$ p.C., für Nickel von höchstens $\frac{3}{4}$ p.C. und für Zink von höchstens $\frac{1}{2}$ p.C.

Val Benoit (Lüttich), den 28. April 1863.

LXXVII.

ie Diffusion der Gase, ein Mittel z cheidung der scheinbaren und w Dampfdichte chemischer Verbind

Von

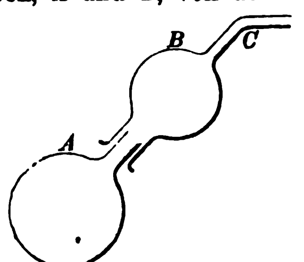
A. Wanklyn und J. Robinson.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welcher be
einer chemischen Verbindung sich bildet, ist
wendig das spec. Gew. des Gases dieser Verbi
weilen ist sie nur die mittlere Dichte der Zer
ducte. Einige der bestgekannten Substanzen, w
säurehydrat, Ammoniaksalze und Phosphorch
erleiden beim Verdampfen Zersetzung, und ihr
Dampfdichte ist daher nichts anderes als die
ihrer Zersetzungsproducte. In solchen Fällen
bare Dampfdichte von wirklicher zu unte
machen wir eine Diffusionsanalyse der betr
Diese Methode, Fragen der Art zu beantv
durch Einen von uns schon vor einiger Zeit
(s. dies. Journ. LXXXVIII, 337).

Bei der praktischen Ausführung besc
nächst, nicht durch ein poröses Diaphragm
Graham's ursprünglichem Verfahren du
Oeffnung oder ein kurzes Rohr die Diffusic
zu lassen. Abgesehen von den experime
keiten, die ein poröses Diaphragma in ho
darbietet, so ist es immer ein unangeneh
gegen die Folgerichtigkeit auf solchen
Resultate erhoben wird.

Unser Entschluss, poröse Substanz
keineswegs durch Pebal's Mittheilun
des Salmiakgases durch Asbest erschü
was ist leichter, als das ein fein verth
einer Säure von unbegrenztem Sättig
niaksalze in höherer Temperatur zu z

Der zu unseren Versuchen dienende Apparat ist sehr infach. Er besteht aus zwei Kolben, *A* und *B*, von denen tzterer lose über den Hals des steren geschoben ist und ein igeschmolzenes Rohr *c* besitzt. i *A* befindet sich die Substanz, ren Dampfdichte ermittelt wern soll, *B* wird durch das Rohr mit demjenigen Gase gespeist, welches die Diffusion stattfinn soll. Man lässt das Gas (z. B. trockne Luft) durch *c* rtdauernd in langsamem Strom eintreten, durch den Raum rischen den beiden Hälsen tritt es aus. Während der it des Versuchs wird der ganze Apparat über der Verchtungstemperatur des Gases durch ein Luftbad erhalten.



Wenn die Diffusion hinlängliche Zeit gedauert hat, st man den Apparat erkalten und analysirt den Inhalt s Kolbens *A*, um zu sehen, ob die Diffusion in der Zummensetzung des Gases eine Aenderung bewirkt hat.

Wir benutzten als *A* einen Kolben von etwa 500 C.C. halt mit einer Mündung des Halses von 10 Millim. Durchesser. Die Capacität von *B* war 100 C.C.

Die erste untersuchte Substanz war Schwefelsäure, welche hoher Temperatur sich in Anhydrid und Wasser zerlegt. a Wassergas leichter ist als das Gas der wasserfreien hwefelsäure, so musste ersteres schneller diffundiren als tzteres, also musste der Rückstand an wasserfreier Schwelsäure reicher werden nach beendigter Diffusion.

In einem Versuche wandten wir eine Säure an, welche us

95 Th. erstem Hydrat $\dot{H}\dddot{S}$ und
5 „ Wasser

estand. Nach einstündiger Diffusion bei etwa 520° C. betand die rückständige Säure aus

60 Th. erstem Hydrat und
40 Th. wasserfreier Schwefelsäure.

In einem zweiten Versuch *benutzten* wir eine Säure, welche

99 Th. erstes Hydrat,
1 „ Wasser

enthielt und der Rückstand nach einer kürzeren I
bei 445° C. bestand aus

75 Th. erstem Hydrat,
25 „ wasserfreier Schwefelsäure.

In beiden Versuchen enthielt der Rückstand
Diffusion einen Antheil Krystalle und bestand au
aus stark rauchender Säure.

Unsere nächsten Versuche umfassten das Ph
chlorid, welches sich in der Hitze in Phosphorchlo
Chlor zersetzt. Das angewandte Chlorid enthielt 84
Chlor (es sollte 85,13 enthalten), und gab mit Jod
lösung und Kleister keine blaue Färbung, auch f
Sublimatlösung nicht (war also frei von Phosphorch

Beim ersten Versuch diffundirten wir es ¾ S
lang bei etwa 300° C. in eine Kohlensäureatmosphä
Rückstand von der Diffusion, in Wasser gelöst u
Quecksilberchlorid und etwas Salzsäure versetzt, gab
Grm. Calomel.

Beim zweiten Versuch dauerte die Diffusion 2 S
bei etwa 300° C., und der Betrag an Calomel im Rü
war 0,0285 Grm.

Die Bildung von Quecksilberchlorür findet nur
Anwesenheit von Phosphorchlorür ihre Erklärung, üb
wurde in dem entweichenden Gas freies Chlor aufge
Lässt man Phosphorchlorid in Luft statt in Kohl
diffundiren, so tritt Oxydation ein und der Rücksta
Quecksilberchloridlösung nicht.

Wir sind mit der Fortsetzung dieser Versuc
schäftigt und werden in Kurzem die Resultate dav
treffend die Dämpfe verschiedener Substanzen, mitt

Heidelberg, den 5. März 1863.

LXXVIII.

Notizen.

1) Ueber das Bibromtyrosin.

s Tyrosin vereinigt sich nach E. v. Gorup-Besanez
l. Chem. u. Pharm. CXXV, 281) direct leicht mit
venn man beide unter einer Glocke neben einander
Es entwickelt sich Bromwasserstoff und das völlig
m gesättigte Tyrosin ist gelblichkrystallinisch und
bei 100° getrocknet aus bromwasserstoffsaurem Bi-
osin. Dieses Salz löst sich leicht in kaltem Wasser,
sich aber in kochendem, indem das schwerlöslichere
yrosin sich ausscheidet.

ses bildet aus concentrirten Lösungen feine glän-
veisse Nadeln, aus verdünnten durchsichtige glas-
de Prismen des rhombischen (zweigliedrigen) Systems,
an der Luft Wasser verlieren und matt werden. Es
aus $C_{18}H_9Br_2NO_6 + 4\dot{H}$ und giebt seinen Wasser-
bei 120° vollständig ab. Von Wasser bedarf es zu
ösung 26 Th. kochendes und 218 Th. von 16° C.,
ng schmeckt bitterlich und reagirt sauer. In Wein-
st es sich schwer, in Aether gar nicht; dagegen
ı den ätzenden und kohlensauren Alkalien, in Salz-
ssigsäure, Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure.
centrirter Salpetersäure verwandelt es sich in Bini-
in, welches sich in goldgelben Blättchen ausscheidet,
in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löst und mit
die bekannte granatrothe Verbindung liefert. In
rirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother
ınd giebt mit Kalk neutralisirt die Piria'sche Ty-
ction.

itzt man das Bibromtyrosin über 120°, so bräunt
bläht sich auf und verbrennt unter dem Geruch
enylverbindungen.

riumamalgam entzieht dem Bibromtyrosin seinen
halt vollständig, Silberoxyd oder Silber nicht.

Das Bibromtyrosin ist wie das Tyrosin bald Base bald Säure, es verbindet sich mit Säuren, wie mit Metalloxyden, aber leichter lassen sich die Verbindungen mit Säuren rein darstellen.

Die Verbindungen mit Alkalien und Erden sind zu leicht löslich, als dass man sie krystallisirt erhalten könnte, und die schwer lösliche Bleiverbindung ist ein Gemisch. Unter den Verbindungen mit Metalloxyden sind nur die mit Silberoxyd leicht rein zu gewinnen.

Das *Bibromtyrosin-Silber* existirt in zweierlei stöchiometrischen Verhältnissen. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Silbernitrat mit einer gesättigten ammoniakalischen von Bibromtyrosin, so fällt ein krystallinischer weisser Niederschlag $C_{18}H_7Ag_2Br_2NO_6 + 4\dot{H}$, der bei 100° wasserfrei wird und mit Salpetersäure in Bromsilber und Binitrotyrosin sich zerlegt.

Das Filtrat von der Darstellung dieser Silberverbindung liefert bei Neutralisation mit Salpetersäure einen neuen Niederschlag, der wahrscheinlich die Verbindung $C_{18}H_8AgBr_2NO_6$ im Gemenge mit der ersteren enthält.

Schwefelsaures Bibromtyrosin krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen $(C_{18}H_9Br_2NO_6)_2S_2O_6 + 2\dot{H}$ aus einer mit der Base kalt gesättigten verdünnten Schwefelsäure bei freiwilligem Verdunsten. Die Krystalle lösen sich in Wasser und Weingeist, röthen Lakmus und sind wasserfrei.

Bromwasserstoffsaures Bibromtyrosin erhält man entweder direct oder auf die oben beschriebene Weise bei der Darstellung des Bibromtyrosins. Das Salz ist wasserfrei, schmeckt sauer, löst sich in Wasser und Weingeist und kann, wenn zuvor gut lufttrocken gemacht, ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden; anderenfalls zersetzt es sich. Es besteht aus $C_{18}H_9Br_2NO_6HBr$.

Salzsaures Bibromtyrosin bereitet man auf directe Weise. Es besteht aus $C_{18}H_9Br_2NO_6HCl + 3\dot{H}$, verliert sein Wasser bei 120° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das vorhergehende Salz.

›n in den Polarisationserscheinungen derselben
inderungen hervorgebracht.
ziehung auf die Farbenänderung einer senk-
ptischen Axe geschliffenen Bergkrystallplatte
ı des Zerlegers verhalten sich Stärkekörner
: unter Umständen theils rechtsdrehend, theils

3ezeichnungen, optisch positiv und optisch ne-
.er mannigfachen, keiner Gesetzmässigkeit un-
Ausnahmen und Unregelmässigkeiten wegen
ster Einschränkung zu gebrauchen.

doppeltbrechenden Eigenschaften thierischer
:her Körper werden allerdings durch eine be-
enweise Anordnung der Moleküle bedingt, die-
r nicht so regelmässig, dass man, wie bei den
von gesetzmässig verlaufenden optischen Axen
ın.

:ebt eine Anzahl Körper, die die Stärke in der
stark aufquellen, ohne sie zu lösen. Diess
ich sämmtliche leichter löslichen Haloidsalze;
: verhindern die Kleisterbildung mehr oder
ach der Concentration der Lösung.

:h Glycerin wird nach anhaltendem Erhitzen
ollkommen in Lösung übergeführt, aus welcher



der eine, die eigentliche Stärkesubstanz, in Speichel (Nägeli, v. Mohl), in verdünnten Säuren (Melsens) und beim Zerreiben in kaltem Wasser (Reinsch, Jessen, Delffs etc.) löslich sein soll, während der andere (Cellulose nach Nägeli oder Farinose nach v. Mohl) in obigen Medien für unlöslich gehalten wird.

9) Die Stärke muss vorläufig als nur aus einem Stoffe von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$ bestehend betrachtet werden. Sie zeigt sich dem Auge unter dem Mikroskop zuerst als sehr kleine solide Körner von einer scheinbar körnigen Masse, welche während des Wachsthums mehr oder weniger sich verdichtet und in Schichten absetzt. Diese Schichten und namentlich die äusserste und dichteste Schicht widerstehen allen Angriffen chemischer Agentien länger und kräftiger als die weniger dichte Bildungsmasse, von der sie überall umgeben und vollständig durchdrungen sind.

---

3) Asparagin in der Schwarzwurzel.

Aus der Wurzel von *Scorzonera hispanica* hatte Leykauf Krystalle erhalten, welche Klincksieck auf v. Gorup's Veranlassung analysirte und für Asparagin erkannte, womit sie auch äusserlich die vollständigste Aehnlichkeit hatten (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 291).

Directe Versuche ergaben, dass vermittelst der Dialyse sich aus dem Extract der Schwarzwurzel leicht Asparagin gewinnen lässt und die Ausbeute (6 Grm. aus 2 Pfd. frischer Wurzel) ist so reichlich, dass jene Wurzel zur Gewinnung des Asparagins aus ihr empfohlen werden kann.

---

4) Ueber das Anilinroth.

Erhitzt man nach G. Delvaux (*Compt. rend. t. LVI, p.* 445) während 6—8 Stunden auf ungefähr 150° C. ein Gemisch aus trocknem salzsauren Anilin und Anilin (gleiche *Aequivalente),* so bildet sich eine gewisse Menge Fuchsin

(in diesem Falle salzsaures Rosanilin), welches durch Wasser aus der Masse ausgezogen werden kann. Man kann das Gemisch bereiten aus käuflicher Salzsäure und Anilin; das Anilinroth entsteht, wenn das Wasser durch Erhitzen entfernt ist.

Uebrigens geben alle Salze des Anilins beim Erhitzen mit Anilin auf 150° Fuchsin (Rosanilinsalze). Das trockne schwefelsaure Anilin wird beim Erhitzen auf 200—220° blauschwarz und die Masse giebt an Wasser gleichfalls Fuchsin ab (schwefelsaures Rosanilin in diesem Falle).

Durch eine merkwürdige Reaction erhielt der Verf. bedeutende Mengen Farbstoff. Man mischt trocknes salzsaures Anilin mit Sand, Flusspath, gelatinöser Kieselsäure oder anderen indifferenten Körpern, erhitzt 3 Stunden auf 180° und zieht mit Wasser den Farbstoff aus. Noch reicher ist die Ausbeute, wenn man 1 Aeq. trocknes salzsaures Anilin mit dem 10fachen Gewicht trocknen Sand und 1 Aeq. Anilin mischt und während 15 Stunden auf 110—120°, oder während 5—6 Stunden auf 150° oder noch besser während 2—3 Stunden auf 180° erhitzt. Man zieht den Farbstoff mit kochendem Wasser aus, der schwarze unlösliche Rückstand löst sich mit rother Farbe in Alkohol, er enthält daher noch Farbstoff und man kann auch diesen gewinnen, wenn man den Rückstand mit einem Alkali (Ammoniak, Natron, Kalk) behandelt und dann durch eine Säure sättigt; die anfangs farblose Flüssigkeit wird dadurch roth.

5) Ueber arsenhaltigen Schwefel der Solfataren bei Neapel, sowie über die Darstellung des Selens

macht T. L. Phipson (*Compt. rend. t. LV, p.* 108) folgende Mittheilungen:

Der arsenhaltige Schwefel ist orangegelb und theilweise löslich in Schwefelkohlenstoff (verschieden vom krystallisirten sicilianischen Schwefel, der sich völlig in diesem Mittel löst). Er enthält Selen und Arsenik, letzteres in grosser Quantität. Die Analyse gab:

Schwefel	87,600
Arsen	11,162
Selen	0,264
	99,026

oder richtiger:

Schwefel	80,458
Schwefelarsen AsS_3	18,304
Selen	0,264
	99,026

In der Hitze ist derselbe bis auf eine Spur einer schwarzen Substanz flüchtig, die unlöslich in Salpetersäure ist und vor dem Löthrohr Kieselsäurereaction giebt.

Von 87,600, dem Totalgehalt an Schwefel in dieser Substanz, lösen sich 64,26 leicht in Königswasser, die übrigen 23,34 Theile selbst nicht nach zweistündigem Kochen damit.

Um Selen aus diesem Schwefel zu gewinnen, löst man in Königswasser, filtrirt die verdünnte Lösung vom Ungelösten ab und setzt einige Krystalle von schwefligsaurem Natron zu, bis deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Nach Verlauf von 48 Stunden ist alles Selen als rosenrothes Pulver gefällt. Der Verf. erhielt so 0,3—0,4 p.C. Selen vom angewendeten Schwefel. Wenn man statt die Substanz mit Königswasser zu oxydiren sie mit kohlensaurem Natron und Salpeter schmilzt, so erhält man nicht alles Selen.

6) Neue Siliciumverbindungen.

Beim Schmelzen von Chlorcalcium und Fluorkieselnatrium mit kleinen Stücken Natriums erhielt Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 255) eine Verbindung von *Calcium* mit *Silicium*, welche dunkeleisenschwarze, graphitähnliche, halbmetallglänzende cylindrische Säulchen bildete, gleich gewissen Glimmerkrystallen. Diese liessen sich senkrecht auf ihre Längsaxe in eine grosse Anzahl dünner Scheibchen zerdrücken, welche in Luft und Wasser unveränderlich sind. Salzsäure greift dieselben unter heftiger Wasserstoffentwickelung an und verwandelt sie mit *Beibehaltung der Form* in eine schwefelgelbe Substanz.

Diese scheint das *Hydrat* eines neuen *Siliciumoxyds* zu sein. Die kleinen schwefelgelben durchscheinenden Blättchen werden feucht, an der Luft nach und nach weiss, entzünden sich beim schwachen Erhitzen und verbrennen mit leuchtender Flamme zu einem Gemenge von Kieselsäure und amorphem Silicium. In einer Röhre erhitzt entwickeln sie selbstentzündliches Kieselwasserstoff und hinterlassen Kieselsäure und amorphes Silicium in dunkelbraunen Blättchen.

Mit verdünntem Ammoniak zersetzen sie sich unter Aufschäumen und Wasserstoffentwickelung in gelatinöse Kieselsäure, mit concentrirtem Ammoniak entzünden sie sich. Ebenso mit Natronlauge. Flussäure greift sie nicht an.

---

7) Wirkung der Terpentinöldämpfe auf Menschen und Thiere.

Chevreul (*Compt. rend. t. LIII, p.* 111) berichtet über einige Versuche Leclaire's diesen Gegenstand betreffend Folgendes:

Leclaire schloss Thiere in 1 Cub.-Meter grosse Kästen ein, die mit durch Terpentinöl verdünnter Bleiweiss- oder Zinkweissölfarbe ausgestrichen waren. Es zeigte sich: 1) dass die Thiere nicht wesentlich litten, wenn ein Luftstrom durch den Raum ging, 2) dass sie dagegen litten in den ersten 12 Stunden, wenn der Luftzutritt abgeschlossen wurde, sie sich aber allmählich wieder erholten und keines der Dauer der Versuche unterlag, 3) dass kein Thier in den Kästen litt, nachdem die Oelfarbe trocken war.

Der Verf. schliesst daraus, dass die Dämpfe von Terpentinöl, wie sie durch Oelfarbenanstriche in Wohnungen ausgehaucht werden, weder für die Maler, noch für Personen, die in solchen Räumen wohnen, schädlich sind, wenn ein Luftstrom in dem Raum existirt, und dass der Anstrich nach dem Trocknen selbst bei Mangel an Luftwechsel ungefährlich ist.

Leclaire fand ferner, dass die von frischen Oelfarbenanstrichen *verbreiteten Dämpfe von* destillirtem Wasser ab-

sorbirt werden und damit die bekannten Krystalle von Terpentinölhydrat bilden, sowie dass während des Trocknens eines Anstrichs mit Bleiweiss oder Zinkweiss und Mohnöl dieser mehr Dämpfe gab, die in Wasser condensirt beim Eindampfen eine dicke gefärbte Flüssigkeit hinterliessen, welche einige Mal Krystalle lieferte, als wenn man reines Leinöl gemischt mit etwas manganhaltigem Oel anwendet.

---

8) Umwandlung der Haut der Seidenraupe in Zucker.

Nach S. de Luca (*Compt. rend. t. LIII, p.* 102) kann die Haut der Seidenraupe, welche stickstofffrei ist und die Zusammensetzung der Cellulose hat, durch Behandlung mit Säuren und Alkalien leicht in einen gährungsfähigen Zucker umgewandelt werden.

Man kocht zu dem Zwecke mehrere Kilogrammen Seidenraupen mit concentrirter Salzsäure während einigen Stunden und wiederholt diese Behandlung drei Mal; wäscht alsdann das Product durch Decantation, kocht es mit concentrirter Kalilösung, und wäscht nun den unlöslichen Theil auf einem Trichter so lange bis das ablaufende Wasser neutral ist.

Die bei 100—110° getrocknete Substanz ist ausserordentlich leicht, weiss und undurchsichtig, giebt mit Kali erhitzt keine Spur Stickstoff und verwandelt sich mit Schwefelsäurehydrat auf einem Porcellanscherben erhitzt allmählich in eine braun gefärbte dicke Flüssigkeit, ähnlich dem Pflanzenschleim. Giesst man diese Flüssigkeit in kleinen Portionen in siedendes Wasser, kocht dann noch während 1 oder 2 Stunden und neutralisirt nun die Säure durch kohlensauren Kalk, kocht abermals unter Umschütteln, und filtrirt, so giebt das im Wasserbade eingedampfte Filtrat einen syrupartigen Rückstand, der die Farbe des Caramels hat und schwach zuckerartig schmeckt. Er reducirt leicht und reichlich das weinsaure Kupferoxyd-Kali und geht mit Bierhefe in Gährung über unter Bildung von reinem Alkohol und reiner Kohlensäure.

Wird der syrupartige Rückstand in Wasser vertheilt, das mit ein paar Tropfen Salzsäure angesäuert ist und dann mit einer schwachen Lösung von Chlornatrium gekocht, so erhält man beim Verdampfen im Wasserbade die bekannten Krystalle von Traubenzucker - Chlornatrium, $2.C_{12}H_{12}O_{12}, 2.HO + NaCl$.

Die trockne durch Behandlung der Seidenraupen mit Salzsäure und Kali entstehende Substanz löst sich in ammoniakalischer Kupferlösung und giebt beim Neutralisiren mit Salzsäure einen weissen flockigen Niederschlag wie Baumwolle, der alle Eigenschaften der vegetabilischen Cellulose ohne Organisation hat. Er färbt sich mit Jod und Schwefelsäure, geht durch Säuren leicht in Zucker über, der mit Bierhefe gährt, die Kupferlösung reducirt und die Kochsalzverbindung giebt.

Die zu den Versuchen verwendeten Seidenraupen waren in ihrer fünften Periode und augenscheinlich alle von der herrschenden Krankheit befallen.

Die Hüllen, welche die Seidenraupen in den Cocons nach ihrer Umwandlung in Schmetterlinge zurücklassen, zeigen eine grosse Beständigkeit gegen Reagentien, sie sind trocken und hornartig und gaben, derselben Behandlung wie die Raupen unterworfen, im Allgemeinen dieselben Producte nur verhältnissmässig weniger Kohlensäure, Alkohol und in ammoniakalischem Kupferoxyd lösliche Substanz.

Diese Versuche zeigen, dass die Seide einer der Pflanzencellulose isomere Substanz liefern kann, die bis zu einem gewissen Punkte analog dem Chitin und Tunicin ist.

---

9) Neues Verfahren zur Bildung von Anhydriden einbasischer Säuren.

Der Chlorwasserstoffäther giebt bei Einwirkung auf die metallischen Oxyde und Sulfüre gewöhnlich Aether und Schwefeläthyl, ebenso verhalten sich seine verschiedenen Homologen. Diese Reactionen veranlassten H. Gal (*Compt. rend. t. LVI, p.* 360) zu versuchen, wie sich die Chlorüre

der Säuren unter ähnlichen Umständen verhalten. Nachstehend ist zunächst die Einwirkung der metallischen Oxyde auf die Chlorüre, des Acetyls und Benzoyls beschrieben, während die Wirkung der Sulfüre auf dieselben Körper später beschrieben werden soll.

Wenn man Chloracetyl auf gelöschten und dann geglühten Kalk giesst, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein; der Kalk kann bei Anwendung von zu viel Flüssigkeit sogar zum Glühen kommen. Bleioxyd wirkt dagegen auf Chloracetyl selbst bei 100 oder 150° nur schwach ein, während der Aetzbaryt in seiner Wirkung zwischen beiden Oxyden steht.

Schliesst man gleiche Aequivalente von Chloracetyl und wasserfreiem Baryt in zugeschmolzenen Röhren ein, so beginnt die Reaction schon in der Kälte und ist bei mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade vollendet. Bei der Destillation des Inhalts der Röhren steigt das Thermometer rasch und bleibt bald bei 137° stationär. Die übergegangene Flüssigkeit hat alle Eigenschaften der wasserfreien Essigsäure. 0,417 Grm. gaben 0,711 Kohlensäure und 0,22[illegible] Wasser oder C = 46,9 p.C., H = 5,9 p.C., berechnet C_4 = 47,1 und H_3 = 5,8 p.C.

Bleioxyd reagirt auf Chlorbenzoyl bei 150°; aber auch auf dieses Chlorür wirkt der Aetzbaryt am regelmässigsten. Erhitzt man gleiche Aequivalente beider auf 140—150°, so ist die Reaction nach ungefähr 20 Stunden beendigt. Die Flüssigkeit aus den noch warmen Röhren genommen erstarrt zur krystallinischen Masse, während man gleichzeitig die Bildung grosser Mengen von Chlorbaryum beobachtet. Die Krystalle destilliren über 300° und haben alle Eigenschaften der wasserfreien Benzoësäure. 0,358 Grm. Substanz gaben 0,973 Kohlensäure und 0,141 Wasser, entsprechend:

		Berechnet.	
C	74,1	C_{14}	74,3
H	4,4	H_5	4,4

Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_{14}H_5O_2Cl + BaO = C_{14}H_5O_3 + BaCl.$$

Man muss aber nach Gerhardt in dieser Reaction zwei vollständig getrennte Phasen unterscheiden. In der ersten entsteht Chlorbaryum und benzoësaurer Baryt, während in der zweiten das Chlorbenzoyl auf den entstandenen benzoësauren Baryt wirkt und Benzoësäureanhydrid austreibt.

Zum Gelingen dieser Versuche ist es nöthig, einen Ueberschuss der Oxyde zu vermeiden, weil dieser die wasserfreien Säuren zersetzen würde.

---

10) Bereitung des Salpetersäureäthers.

Nach J. Persoz (*Compt. rend. t. LV, p.* 571) kann man dabei die Anwendung des Harnstoffs umgehen, wenn man absoluten Alkohol auf rauchende Salpetersäure einwirken lässt. Die hierbei unter den gewöhnlichen Umständen immer eintretende Explosion wird bei dem Verfahren des Verf. vermieden, und man ist im Stande in 5 — 6 Minuten eine ziemliche Menge dieses Aethers darzustellen, wenn man höchst concentrirte Salpetersäure anwendet, die vollkommen frei von Schwefelsäure, Salzsäure und Salzen ist, und die durch Einleiten von Luft bei 35—40° von aller salpetrigen Säure befreit wurde. Sie wird hierbei farblos wie Wasser.

Von dieser Säure giesst man 2 Th. in eine mit Kältemischung umgebene Platinschale und lässt, wenn die Säure vollständig abgekühlt ist, aus einer feinen Pipette in kleinen Tropfen 1 Th. absoluten Alkohol unter Umrühren zutröpfeln. Ist die Mischung vollendet, so ist die Aetherbildung geschehen. Man fügt nun ein Stück Eis zu, welches, indem es sich löst, die überschüssige Säure aufnimmt, ohne dabei Wärme zu entwickeln, wodurch der Aether zersetzt würde.

Trotz aller Vorsicht erfolgt manchmal der Alkoholzusatz zu rasch und es findet eine Oxydation statt. In diesem Fall tritt schwache Entwickelung rother Dämpfe ein, wodurch das Innere der Schale roth erscheint. Man muss dann schnell den Process unterbrechen, indem man in den Tiegel ein Stück Eis wirft, um den schon gebildeten Aether zu retten.

Hat man mehrere Quantitäten Alkohol auf solche Weise ätherificirt, so vereinigt man die Producte und wäscht und reinigt den Aether nach dem gewöhnlichen Verfahren. Der Verf. ätherificirt auf diese Weise in einem Platingefäss von 100 C.C. Inhalt jedes Mal 20 Grm. Salpetersäure.

---

11) Anwendung der schwefligen Säure und ihrer Salze in der Zuckerfabrikation.

Nach A. Reynoso (*Compt. rend. t. LV, p.* 575) wird der zweifach-schwefligsaure Kalk auf Cuba entweder direct bei der Zuckerfabrikation angewendet, oder man leitet schweflige Säure in dem mit Kalk gesättigten Zuckerrohrsaft. Die Resultate sind sehr befriedigend, wenn man stets in alkalischer Flüssigkeit arbeitet und nicht wie Melsens vorgeschlagen hat, mit viel Bisulfit und nicht genug Kalk. Der zweifach-schwefligsaure Kalk verhindert die Gährung, entfernt gewisse Substanzen, entfärbt die Säfte und zersetzt andere Substanzen, welche durch Kalk, Wärme oder Knochenkohle kaum zu entfernen wären. Diese Reactionen finden nur statt in Folge einer Oxydation des Bisulfits, und diese geht offenbar leichter in alkalischer Flüssigkeit vor sich; um aber gewisse Substanzen durch Kalk zu entfernen, ist auch genügende Menge des letzteren nöthig. Reynoso empfiehlt die Anwendung des schwefligsauren Kalks mit überschüssigem Kalk angelegentlichst für die Rübenzuckerfabrikation.

Payen erinnert daran, dass Périer und Possoz mit Erfolg die Anwendung der neutralen Sulfite ($\frac{1}{2}$ pro Mille neutrales oder etwas alkalisches Natronsalz) in der Zuckerfabrikation eingeführt haben (Patent vom 1. April 1861).

Dagegen theilt F. C. Calvert (*Compt. rend. t. LV, p.* 658) mit, dass bei seinen bereits vor 10 Jahren angestellten Versuchen über die Anwendung der Sulfite und der schwefligen Säure in der Zuckerraffinerie sich gezeigt habe, dass die Sulfite den Melassen einen salzigen Geschmack ertheilen, der von Salzen der Essigsäure und an-

deren Säuren herrührt, dass dagegen die schweflige Säure diese Nachtheile nicht zeigt, ja sogar Vortheile darbietet, indem sie die Gährung der Säfte während des Raffinirens, sowie das Färben des Syrups während der Concentration in der Leere verhindert. Sein Verfahren ist folgendes: Zu 100 Liter Syrup, wie er von den Kohlenfiltern läuft, werden 2 Liter schweflige Säure gesetzt, eine Menge, welche genügt, den Syrup bis zum Augenblick des Concentrirens in der Leere vor Gährung zu schützen. Die Färbung des Syrups während der Concentration wird durch die schweflige Säure bedeutend vermindert und nach der Concentration ist alle Säure entwichen.

Zur Darstellung der schwefligen Säure verbrennt der Verf. Schwefel in einem kleinen Ofen, von wo aus das Gas durch abgekühlte Röhren in eine Reihe hölzerner Gefässe tritt, die mit durch Salzsäure ausgezogenen und gut gewaschenen Bimsteinstücken gefüllt sind, über welche eine zur Absorption genügende Menge Wasser läuft.

---

12) Neue Methode der Fabrikation der Salpetersäure.

F. Kuhlmann, Sohn, machte darüber (*Compt. rend. t. LV, p.* 246) folgende Mittheilung:

1) Wirkung des Chlormangans und verschiedener anderer Chlorüre auf salpetersaures Natron. Wenn man Natronsalpeter mit Chlormangan zersetzt, so entsteht ausser einer grossen Menge Salpetersäure oder condensirbarer salpetriger Gase, Manganoxyd, welches so reich an Sauerstoff ist, dass es von Neuem zur Chlorfabrikation dienen kann.

Die Reaction zwischen Chlormangan und salpetersaurem Natron beginnt ungefähr bei 230°. Die Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$5.MnCl + 5.NaO,NO_5 = \left\{\begin{matrix} 2.Mn_2O_3 + MnO_2 \\ \text{oder} \\ 3.MnO_2 + 2.MnO \end{matrix}\right\} + 5.NaCl + 5.NO_4 + 2O.$$

Das Gemenge von NO_4 und O bildet sich in den Condensationsgefässen mit *vorhandenem* Wasser zu Salpetersäure

um. Der Ueberschuss des NO_4 geht in NO_5 und NO_2 über. Ist die Luft in dem Apparate hinreichend, um alle NO_2 in NO_4 überzuführen, so wiederholt sich die erste Reaction, ist sie nicht genügend, so löst sich das NO_2 in der Salpetersäure und der Ueberschuss desselben entweicht in die Luft. Zahlreiche Versuche in irdenen Retorten gaben dem Verf. im Mittel 125—126 Th. Salpetersäure von 35° aus 100 Th. salpetersaurem Natron, d. i. eine Ausbeute, welche der nach dem gewöhnlichen Verfahren (127—128 von 100) sehr nahe kommt.

Auch Versuche mit anderen Chlorüren wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink gaben sehr hübsche Resultate; es entsteht mit diesen und salpetersaurem Natron augenblicklich Salpetersäure und Chlornatrium, oder Calcium-, Magnesium-, Zinkoxyd.

2) Wirkung gewisser Sulfate auf die alkalischen Nitrate. Zahlreiche Versuche zeigten, dass metallische Sulfate, selbst diejenigen, welche in keiner Reaction die Rolle einer Säure spielen und sehr beständig sind, die in Rede stehende Zersetzung veranlassen. Das schwefelsaure Manganoxydul zersetzt das salpetersaure Natron, indem es ähnliche Resultate wie das Chlormangan liefert; das schwefelsaure Natron ersetzt in den Producten der Reaction das Chlornatrium, und die Ausbeute an Salpetersäure ist wesentlich dieselbe. Aehnlich wirken schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Magnesia und selbst schwefelsaurer Kalk.

Diese letzte Reaction gestattet gewissermaassen eine directe Benutzung der Schwefelsäure des Gypses, sie findet aber nur bei ziemlich hoher Temperatur statt, und man erhält nur 90 p.C. Salpetersäure von 35° aus 100 Natronsalpeter. Der Rückstand ist ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Gyps.

3) Wirkung einiger Metalloxyde, der Thonerde und der Kieselsäure auf die Nitrate. Der Verf. hat schon vor Wöhler's Entdeckung, dass beim Erhitzen von Braunstein und salpetersaurem Natron an der Luft kein mangansaures wohl aber eine grosse Menge ätzendes Natron gebildet wird, ähnliche Versuche in Bezug auf die Salpetersäure-

gewinnung gemacht. Er hat gefunden, dass Manganoxyd von schwachem Gehalt, z. B. 42⁰ mit salpetersaurem Natron gemengt die Zersetzung in erhöhter Temperatur erleichtert und 70—90 p.C. Salpetersäure aus 100 Nitrat, während das Nitrat allein nur 10—15 p.C. Säure giebt. Das Manganüberoxyd hat nicht dieselbe Fähigkeit, sich des Sauerstoffs der Nitrate zu bemächtigen, indem es die Zersetzung weniger leicht bedingt. Bei Anwendung von Manganoxydul vermindert sich die Ausbeute an Salpetersäure, da eine zu grosse Quantität Sauerstoff durch das Mangan gebunden wird.

---

13) Ueber die brennbaren Gase, welche aus den Spalten der Lava von 1794

bei Torre del Greco nach der letzten Eruption des Vesuvs am 8. Decbr. 1861 entwichen, berichten Ch. Deville, Le Blanc und F. Fouqué (*Compt. rend. t. LV, p.* 75) Folgendes:

Es wurde Gas gesammelt: 1) am 23. Decbr. 1861 am Meeresufer; 2) an demselben Tage 10—15 Meter vom ersten Orte; 3) am 1. Jan. 1862 200 Meter vom Meeresufer.

Das Gas zeigte keinen wesentlichen Geruch, ammoniakalisches Kupferchlorür absorbirte nichts (kein Kohlenoxyd, Acetylen etc.)*), und hinterliess nach Behandlung mit Kali und Pyrogallussäure nach Abzug des Stickstoffs eine kleine Menge eines brennbaren Gases, das aus Sumpfgas und Wasserstoff in folgenden Verhältnissen zusammengesetzt war:

1. Gas. $C_2H_4 : H = 1 : 3{,}07$.
2. „ $C_2H_4 : H = 1 : 2{,}60$.
3. „ $C_2H_4 : H = 1 : 2{,}27$.

*) Eine einzige am 5. Febr. am Meeresufer und auf der Lava selbst gesammelte Probe roch stark und ähnlich dem Benzin und überkleidete das Innere der Röhre mit einer kleinen Menge einer bituminösen Substanz. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Probe Acetylen oder einen anderen Kohlenwasserstoff enthielt, jedoch war die Menge desselben so gering (das Gas enthielt fast 99 p.C. CO_2), dass sie *nicht bestimmt* werden konnte.

In jedem dieser Gase ist demnach der Wasserstoff in grösserer Menge als das Sumpfgas vorhanden.

Es ist diess der dritte Fall, dass die Gegenwart von Wasserstoffgas in Gasen dieser Art nachgewiesen worden ist. Zuerst fand es Bunsen mit Schwefelwasserstoff in den Solfataren von Island, dann fanden es zwei der Verf. mit Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff in den Borsäure enthaltenden Gasen der Lagunen von Toskana. Der beschriebene Fall ist aber der erste, in welchem freier Wasserstoff in Emanationen nachgewiesen wurde, die direct mit einer eigentlichen Eruption zusammenhängen.

Berichtigungen.

Bd. LXXXI, p. 452, Z. 18 v. u. lies **Untersuchung in der** statt Untersuchung, die in der.
„ 453, Z. 6 v. u. der Anm. lies **, und** statt nur.
„ 454, Z. 14 v. o. lies **nur wenig über** statt nur über.
Z. 3 v. u. der Anm. lies **d. i.** statt oder.
„ 455, Z. 13 v. o. lies **besser** statt schwer.
Z. 10 v. u. lies **sich entziehenden** statt entziehenden.
„ 456, Z. 2 v. o. lies **wie wir** statt wie.
„ 459, Z. 4 v. o. lies **haben** statt hatten.
Z. 1 v. u. des Textes lies **abgeschiedenen Oeles** statt Abgeschiedenen.
„ 465, Z. 21 v. o. lies **eignet;** statt eignet,.
„ 466, Z. 15 v. o. lies **ich mir** statt ich.
Z 31 v. o. lies **wohl aber** statt wohl der.
„ 468, Z. 9 v. o. lies **sauren und** statt sauren.
„ 473, Z. 5 v. o. lies **und that es** statt und.
„ 475, Z. 2 v. o. lies **dem gährenden** statt den gährendem.
Z. 1 v. u. lies **neuen** statt meinen.
„ 481, Z. 14 v. o. lies **herrschte** statt herrscht.
Z. 22 v. o. lies **wie schnell** statt wie.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

C H E M I

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEII

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBER

JAHRGANG 1863.

ZWEITER BAND.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

NEUN UND ACHTZIGSTER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des neun und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Inhalt.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.



Inhalt.

I.
Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

(Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, p. 486.)

V.
Ueber den Einfluss der schwefligen Säure auf das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze, der Chlor-, Ueberchlor-, Salpeter-, Chromsäure und deren Salze.

Eisenoxydsalze. Vor manchen Jahren schon machte ich eine Reihe von Thatsachen bekannt, welche zeigten, dass sehr viele unorganische und organische Materien selbst bei gewöhnlicher Temperatur auf die gelösten Eisenoxydsalze reducirend einwirken, d. h. die letztern in Oxydulsalze überführen, worauf selbstverständlich auch das Vermögen jener Salze beruht, die Indigolösung allmählig zu zerstören.

Die sonderbaren Ergebnisse meiner neulichen Untersuchungen über den Einfluss, welchen viele Säuren, namentlich die Salzsäure, auf das Bleichvermögen des Chlors und Jods ausüben, veranlassten mich, auch mit den wässrigen Lösungen der Eisenoxydsalze und der oben genannten Säuren und deren Salze vergleichende Versuche anzustellen, welche zur Ermittlung von Thatsachen geführt haben, die mir der Mittheilung nicht unwerth zu sein scheinen.

Zunächst sei bemerkt, dass ich zwar mit allen löslichen Eisenoxydsalzen Versuche angestellt und damit übereinstimmende Ergebnisse erhalten habe, die folgenden Angaben aber auf eine wässrige Lösung des Eisenchloridhydrates sich beziehen, welche 1 p.C. dieses Salzes enthielt.

Die bei den gleichen Versuchen angewendete normale Indigolösung war so stark verdünnt, dass sie in einer damit gefüllten litergrossen Flasche angesehen, noch deutlich durchsichtig erschien oder auf ein Liter Wasser 30 Tropfen der nach Berzelius' Vorschrift bereiteten concentrirten Indigotinctur kamen. Ein aus gleichen Raumtheilen beider Versuchsflüssigkeiten bestehendes Gemisch, das grün aussieht, musste bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Stunden stehen, bis diese Färbung verschwunden war, ein Gemisch von einem Raumtheil Eisenchloridlösung mit 50 Raumtheilen Indigotinctur 12 Stunden, eines von einem Raumtheil der erstern mit 100 Raumtheilen der letztern Lösung volle 30 Stunden und ein Gemisch von einem Raumtheil der Eisensalzlösung mit 500 Raumtheilen Indigotinctur erschien nach wochenlangem Stehen noch merklich stark gebläut, woraus erhellt, dass die gelösten Eisenoxydsalze ziemlich langsam oxydirend auf die Indigolösung einwirken. Und noch mehr verlangsamt, ja so gut als aufgehoben wird diese Bleichwirkung durch die Anwesenheit freier Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., wie aus nachstehenden Angaben zu ersehen ist. Die grüne Färbung eines Gemisches von 100 Raumtheilen Eisenchlorid- und eben so viel Indigolösung mit einem Raumtheil Salzsäure versetzt, ist nach 24 Stunden noch nicht merklich verändert und Gemische, die viel weniger Eisenchloridlösung, z. B. nur 1—2 p.C. enthalten, scheinen nach wochenlangem Stehen nichts von der ursprünglichen Stärke ihrer blauen Färbung eingebüsst zu haben, was beweist, dass verhältnissmässig kleine Mengen freier Salzsäure u. s. w. das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze gegenüber der Indigolösung so gut als aufheben.

Einen genau entgegengesetzten Einfluss übt die schweflige Säure auf das Bleichvermögen der gelösten Eisenoxydsalze aus. 1000 Raumtheile unserer normalen Indigolösung mit einem Raumtheil wässriger schwefliger Säure und einem Raumtheil Eisenchloridlösung vermischt, werden im Laufe von sechs Minuten vollständig entbläut, und natürlich erfolgt diese Entfärbung in noch kürzerer Zeit mit Gemischen, welche auf die gleiche Menge Eisenchloridlösung und schwefliger Säure kleinere Quantitäten Indigolösung enthal-

ten, z. B. nur 100 Raumtheile, in welchem Fall die Entbläuung des Gemisches innerhalb weniger Sekunden, also beinahe augenblicklich erfolgt.

Hat ein Theil Eisenchloridlösung unter Mitwirkung der schwefligen Säure 1000 Theile Indigolösung zerstört, so ist damit das Bleichvermögen des vorhandenen Eisensalzes noch nicht völlig erschöpft; denn es lassen sich im Laufe einer Stunde noch weitere 200 Theile Indigolösung entbläuen, aus welchen Thatsachen erhellt, dass die schweflige Säure das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze in einem ausserordentlichen Grade steigert, während die Salzsäure u. s. w. dasselbe aufhebt.

Die einander entgegengesetzten Einflüsse, welche die Salzsäure und schweflige Säure auf die Eisenoxydsalze ausüben, liessen vermuthen, dass die eine dieser Säuren die Wirkung der andern, wenn nicht aufheben, doch verlangsamen werde, und dem ist auch so. Wenn 1000 Theile der normalen Indigolösung unter Beihülfe eines Theiles wässriger schwefliger Säure durch einen Theil Eisenchloridlösung im Laufe von sechs Minuten völlig entbläut werden, so erfordert das gleiche Gemisch, das aber überdiess noch einen Theil Salzsäure enthält, zu seiner vollständigen Entfärbung eine volle halbe Stunde, woraus erhellt, dass diese Säure die Wirkung der schwefligen Säure auf die Eisenoxydsalze zwar nicht aufhebt, aber doch merklich verlangsamt.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, lässt sich ein gelöstes Eisenoxydsalz hinsichtlich der Veränderlichkeit seines Bleichvermögens einerseits mit dem Jod-, anderseits mit dem Chlorwasser vergleichen. Was das wässrige Jod betrifft, so haben meine frühern Versuche dargethan, dass sein Bleichvermögen schon durch kleine Mengen Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. so gut als aufgehoben wird, und aus den obigen Angaben geht hervor, dass die genannten Säuren auch eine gleiche Wirkung auf die gelösten Eisenoxydsalze hervor bringen. Vorhin Gesagtem zufolge erhöht die schweflige Säure das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze in ähnlicher Weise, in welcher die Salzsäure u. s. w. dasjenige des Chlorwassers steigert, wo-

mit jedoch nicht gesagt sein soll, dass ich in beiden Fällen die nächste Ursache beider Wirkungen als die gleiche betrachte.

Bekannt ist, dass die schweflige Säure die Lösungen aller Eisenoxydsalze tief braunroth färbt, und ich finde, dass eine wässrige Eisenchloridlösung, die nur $\frac{1}{10000}$ dieses Salzes enthält, durch wässrige SO_2 noch merklich stark gebräunt wird. So lange nun ein solches Gemisch noch gefärbt erscheint, besitzt es auch die Fähigkeit, zugefügte Indigolösung rasch zu entfärben. Bekanntlich verschwindet aber diese Färbung allmählig von selbst in Folge der Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul und der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure; mit welcher Entfärbung auch das Bleichvermögen verschwindet.

Die durch SO_2 verursachte rothbraune Färbung einer Eisenoxydsalzlösung wird aber sofort durch kleine Mengen der kräftigern Säuren, z. B. der Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. zum Verschwinden gebracht, mit welcher Entfärbung auch in diesem Falle die Eigenschaft des Gemisches verloren geht, die Indigolösung rasch zu zerstören, obwohl dessen Bleichkraft dadurch nicht aufgehoben, sondern nur deren Wirkung verlangsamt wird, wie weiter oben schon erwähnt worden.

Nach meinen Beobachtungen bewirkt die Wärme ähnlich der schwefligen Säure eine noch deutliche Bräunung selbst stark verdünnter Eisenoxydsalzlösungen, z. B. einer solchen, die nur $\frac{1}{10000}$ Eisenchlorid enthält und desshalb so gut als farblos ist. Erhitzt man dieselbe nahe bis zu ihrem Siedpunkte, so erscheint sie augenfälligst gefärbt und solche durch die Wärme gebräunten Salzlösungen entbläuen auch die Indigotinctur ungleich rascher, als es die kalten, d. h. ungefärbten, thun. Worauf nun auch die durch Wärme oder schweflige Säure bewirkte Färbung der Eisenoxydsalzlösungen beruhen mag, gewiss ist, dass diese optische Veränderung mit der Kräftigkeit des Bleichvermögens der genannten Lösungen Hand in Hand geht, welche Thatsache desshalb auch der Vermuthung Raum gibt, dass beiden Erscheinungen die gleiche Ursache zu Grunde liege. Durch die Wärme wie durch die schweflige Säure wird die che-

mische Thätigkeit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffäquivalentes gesteigert und dadurch auch das lichtauslöschende Vermögen der gelösten Eisenoxydsalze erhöht.

Die wohl bekannte Thatsache, dass so viele Sauerstoffverbindungen und namentlich Metalloxyde mit der Erhöhung der Temperatur dunkler und gleichzeitig chemisch thätiger werden, d. h. kräftiger andere Stoffe zu oxydiren vermögen, beruht meiner schon früher ausgesprochenen Ansicht gemäss zunächst darauf, dass der Sauerstoff auch um so stärker auf das ihn treffende Licht einwirkt, d. h. um so mehr dasselbe auslöscht, je chemisch erregter derselbe ist, wesshalb ich auch zu vermuthen geneigt bin, dass der ozonisirte Sauerstoff schon in der Kälte ein gefärbtes Gas sei.

Chlorsäure und deren Salze. Nach meinen Versuchen ist diese Säure im verdünnten Zustand unfähig, die Indigolösung zu zerstören, wie bekanntlich auch deren Salze kein Bleichvermögen besitzen, während die eine und die andern unter Mitwirkung der schwefligen Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur die Tinctur rasch zerstören. 500 Gramme unserer normalen Indigolösung mit einem Gramm Kalichloratlösung von 1 p.C. Salzgehalt und einem Gramm wässriger schwefligen Säure vermischt, sind schon in wenigen Minuten zerstört, und ich füge bei, dass in gleicher Weise auch die Ueberchlorsäure und deren Salze sich verhalten.

Chromsäure und deren Salze. Eine concentrirte Lösung dieser Säure zerstört die Indigolösung ziemlich rasch, während die stark verdünnte Säure kaum noch Bleichvermögen besitzt. 500 Gramme der normalen Indigolösung mit einem Gramm Chromsäurelösung vermischt, die $\frac{1}{4}$ p.C. CrO_3 enthält, erscheint nach wochenlangem Stehen noch eben so stark als anfänglich gebläut; fügt man aber diesem Gemisch einige Gramme wässriger schwefliger Säure zu, so wird es schon nach wenigen Minuten entbläut sein und es können unter dem Einflusse von SO_2 durch die gleiche Menge der verdünnten Chromsäurelösung sogar 900 Gramme Indigotinctur zerstört werden. Wie die Lösung der freien Säure, verhält sich auch diejenige der chromsauren Salze, z. B. des Kalimono- oder Bichromates.

Was die verdünnte und von NO_4 vollkommen freie Salpetersäure betrifft, so wirkt sie nach meinen Erfahrungen in der Kälte nicht im mindesten zerstörend auf die Indigolösung ein und es können z. B. 500 Gramme normaler Indigotinctur, mit einem Gramm Salpetersäure von 1,45 versetzt, wochenlang stehen, ohne dass eine merkliche Entfärbung des Gemisches stattfindet. Setzt man aber demselben einige Gramme wässriger schwefliger Säure zu, so wird es im Laufe von 24 Stunden völlig entbläut sein. In gleicher Weise verhalten sich die Nitrate, deren Lösungen unter dem Einflusse von SO_2 die Indigolösung allmählig zerstören.

Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass in all den besprochenen Fällen die schweflige Säure keinen unmittelbaren Theil an der hervorgebrachten Bleichwirkung hat und es einzig der Sauerstoff der Eisenoxydsalze, Chlorate, Chromate u. s. w. ist, durch welchen die Zerstörung des Indigos bewerkstelligt wird, wie schon daraus erhellt, dass die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, die Chromsäure zu Chromoxyd u. s. w. reducirt werden. Der von diesen Verbindungen abgegebene Sauerstoff dient aber nicht nur zur Zerstörung des Indigos, sondern auch zur Oxydation der schwefligen Säure, die in all den erwähnten Fällen in Schwefelsäure verwandelt wird, welche zwischen dem Indigo und SO_2 stattfindende Theilung des Sauerstoffes aus folgender Angabe erhellt. Eine gegebene Menge mit Salzsäure vermischter und bis zum Sieden erhitzter Kalichloratlösung wird eine gewisse Menge Indigotinctur zerstören. Nach meinen Versuchen vermag aber dasselbe Quantum der besagten Chloratlösung unter Mithülfe der schwefligen Säure nur ungefähr die Hälfte der gleichen Indigotinctur zu entbläuen, wodurch die Bleichkraft des angewendeten Chlorates völlig erschöpft ist, wie sich daraus ergibt, dass unser durch die Vermittlung von SO_2 entfärbtes Gemisch, mit Salzsäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt, keine weitere Indigolösung mehr zu zerstören vermag und dass unter diesen Umständen die schweflige Säure verschwindet und SO_3 an deren Stelle tritt, ist eine selbstverstandene Sache.

Mit dem Vermögen der schwefligen Säure, die oxydirende Wirksamkeit der Eisenoxydsalze u. s. w. zu erhöhen, hängt nach meinem Ermessen die schon längst von mir ermittelte Thatsache zusammen, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse der schwefligen Säure und des Sonnenlichts auch der gewöhnliche Sauerstoff die Fähigkeit erlangt, die Indigolösung ziemlich rasch zu zerstören, eine Wirkung, welche er für sich allein entweder gar nicht oder doch in kaum merklichem Grade hervorzubringen vermag. Und dass auch unter diesen Umständen der vorhandene Sauerstoff zwischen dem Indigo und der schwefligen Säure sich theilt, ist kaum nöthig ausdrücklich zu bemerken.

VI.
Ueber den muthmasslichen Zusammenhang der Antozonhaltigkeit des Wölsendorfer Flusspathes mit dem darin enthaltenen blauen Farbstoffe.

Nachdem ich vor zwei Jahren in einem kleinen von Herrn Schafhäutl mir überschickten Handstücke des schwarzblauen Wölsendorfer Flusspathes die Anwesenheit kleiner Mengen Antozones aufgefunden hatte, wünschte ich zum Behufe weiterer Untersuchungen grössere Massen dieses interessanten Minerales zu erhalten, erfuhr aber zu meinem Bedauern, dass kein solches mehr zu bekommen sei. Bei einem Besuche in München zu Ostern 1861 fand ich dort in den öffentlichen Sammlungen mehrere Stücke Wölsendorfer Flusspathes auf, welche antozonhaltig waren, und der damalige Vorstand des K. Bayerschen Bergwesens, Herr Staatsrath von Herrmann, hatte die Güte, auf mein Gesuch Nachforschungen nach weiterem Material an dem Fundorte zu veranlassen, welche ihn zu dem erwünschten Ergebnisse führten, mir davon einen ganzen Zentner zur Verfügung stellen zu können.

Bei einer genauen Untersuchung der erhaltenen Spathstücke fand ich, dass mit Bezug auf deren Antozongehalt nicht nur zwischen ihnen selbst, sondern auch den verschiedenen Theilen eines und eben desselben Stückes ein grosser

Unterschied bestehe. Manche Stücke, und diess war bei weitem mit dem grössern Theile des mir überschickten Spathes der Fall, enthielten keine Spur von Antozon, d. h. lieferten mit Wasser zusammen gerieben nicht die geringste Menge des jetzt so leicht nachweisbaren Wasserstoffsuperoxydes, und natürlich entwickelten solche Spaththeile auch nicht den allerschwächsten Geruch nach Antozon. Manches Stück war so, dass gewisse Stellen desselben verhältnissmässig viel Antozon einschlossen, also mit Wasser zusammen gerieben merkliche Mengen HO_2 lieferten, oder mit dem Hammer angeschlagen, einen starken Geruch entwickelten; während andere Stellen als antozonarm oder antozonfrei sich erwiesen, aus welchen Angaben erhellt, dass in dem Wölsendorfer Flusspathe das Antozon sehr ungleich vertheilt ist, eine bemerkenswerthe Thatsache, auf welche ich später noch einmal zurückkommen werde.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die antozonreichen Stücke von den antozonarmen und antozonfreien schon äusserlich sich unterscheiden. Die erstern sind nämlich ohne Ausnahme tief schwarzblau, haben ein mattes Aussehen, lassen sich ziemlich leicht zerreiben und zeigen eine stengelige Absonderung, während die beiden letztern merklich stark glänzen, weniger leicht zerreiblich wie auch heller gefärbt sind und eine mehr körnige als stengelige Absonderung zeigen. Ich muss noch beifügen, dass unter den mir zugeschickten Flusspathstücken auch violette und grüne sich befanden, die ebenfalls keine Spur von Antozon enthielten.

Da es mir unwahrscheinlich vorkam, dass der Wölsendorfer Flusspath durch seine Antozonhaltigkeit einzig dastehe, so habe ich diese Mineralart von möglichst vielen Fundorten auf Antozon geprüft: farblosen, gelben, grünen, violetten, blauen Spath, und keinen derselben gefunden, der diese Sauerstoffmodificationen enthalten hätte, mit Ausnahme zweier kleinen tiefblauen Stückchen, als deren Fundort England angegeben war und die wahrscheinlich von Derbyshire stammen.

Wie ich glaube, berechtigen die Ergebnisse meiner Untersuchungen zu der Annahme, dass das Antozon nie in

einem andern als tiefblauen Flusspath angetroffen werde, ohne dass aber desshalb in jedem so gefärbten Spath dasselbe vorkäme. Dieses nie fehlende Zusammengehen von Anotozonhaltigkeit mit tiefblauer Färbung scheint daher keine blosse Zufälligkeit zu sein, sondern der Vermuthung Raum zu geben, dass beide Eigenschaften in einer nahen Beziehung zu einander stehen, über welchen wahrscheinlichen Zusammenhang ich weiter unten meine Ansichten aussprechen werde.

Bekanntlich kommt der Wölsendorfer Flusspath in Gängen vor, welche ein granitisches Gestein durchsetzen, und ich finde, dass durchschnittlich die Theile eines Spathstückes, welche den Gangwänden zunächst gelegen (was sich an der platten Fläche mancher Stücke noch leicht erkennen lässt) an Antozon am reichsten wie auch am tiefsten gefärbt sind und der Gehalt des Minerales an ⊖ einwärts dieser Stellen immer mehr abnimmt, bis er in einer gewissen Entfernung gänzlich fehlt. Ausnahmsweise habe ich jedoch an einigen Stücken bemerkt, dass Stellen, weiter von der Gangwand entfernt als andere, wieder reicher als die letztern an Antozon wurden, so dass bei der Untersuchung grösserer Massen des Wölsendorfer Spathes wohl auch der Fall beobachtet werden dürfte, dass antozonreiche Schichten mit antozonarmen und antozonfreien wechseln.

Was die chemische Natur des im Wölsendorfer Flussspath enthaltenen Färbstoffes betrifft, so ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass sie organischer Art sei, und zwar schon aus dem einfachen Grunde, weil derselbe bei höherer Temperatur zerstört, d. h. der blaue Spath weiss wird mit einem leichten Stich ins Röthliche, welcher von einem kleinen Gehalt an Eisenoxyd herrührt. Aus tief schwarzblauem und möglichst fein gepulvertem Spathe lässt sich allerdings weder durch Wasser, Weingeist, Aether noch irgend ein anderes Lösungsmittel etwas ausziehen, was diese Flüssigkeiten nur im Geringsten zu färben vermöchte, und eben so kann man das blaue Spathpulver mit Chlorwasser, Chlorkalklösung u. s. w. noch so lange behandeln, ohne dass dasselbe entfärbt würde. Diese Unzerstörbarkeit ist indes-

sen nach meinem Dafürhalten nur scheinbar und beruht einfach darauf, dass der Farbstoff in einer Materie sich eingeschlossen findet, welche in Chlorwasser u. s. w. unauflöslich ist. Da nun jedes Spathstäubchen, wie klein es auch sein mag, immer noch körperlichen Umfang hat, so kann der in seinem Innern enthaltene Farbstoff durch die besagten Mittel eben so wenig zerstört werden, als diess geschähe, falls er in Glasröhrchen eingeschlossen, mit den gleichen Flüssigkeiten behandelt würde. Ganz anders verhält sich der Spath bei seiner Erwärmung mit Schwefelsäure, wodurch das Mineral aufgeschlossen wird in Folge der Bildung von Gyps und Fluorwasserstoffsäure, unter welchen Umständen auch der blaue Farbstoff des Spathes vollständig verschwindet.

Was die Menge des in diesem Mineral enthaltenen Pigmentes betrifft, so kann sie als beinahe verschwindend klein angesehen werden, wie daraus erhellt, dass 10 Gramme tief schwarzblauen und scharf getrockneten Spathpulvers nach der Zerstörung des Farbstoffes durch Glühen kaum ein Milligramm an Gewicht einbüssen, welcher Verlust selbst wohl nur zum kleinsten Theile auf Rechnung des Pigmentes gesetzt werden dürfte. Hieraus folgt, dass in den heller gefärbten Spathstücken noch weniger Farbstoff enthalten ist, was also auf eine ausserordentlich grosse Farbenintensität des fraglichen Pigmentes schliessen lässt, vergleichbar mit derjenigen, welche die aus dem Anilin bereiteten Pigmente besitzen.

Wenn aber das ausnahmslose Zusammengehen der Antozonhaltigkeit mit der Färbung des Wölsendorfer Flussspathes auf einen genetischen Zusammenhang beider Eigenschaften hindeutet, so fragt es sich, worin derselbe bestehe. Der dermalige Stand unseres chemischen Wissens gestattet es zwar nicht, diese Frage jetzt schon genügend zu beantworten, doch aber halte ich dafür, dass bereits mehrere Thatsachen solcher Art vorliegen, dass sie für eine künftige Lösung des Räthsels einen sichern Anhaltspunkt gewähren dürften. Und ich will es nun schliesslich versuchen, meine Ansichten über diesen Gegenstand kurz zu entwickeln, zu

welchem Behufe ich jedoch vorher noch einige chemische Bemerkungen vorausschicken muss.

Auf die Ergebnisse zahlreicher Versuche gestützt, nehme ich bekanntlich drei verschiedene allotrope Zustände des Sauerstoffes an: einen neutralen und zwei thätige einander entgegengesetzte Zustände, welche ich mit O, ⊖ und ⊕ bezeichne. In einer Anzahl von Fällen langsamer Oxydation treten aus O die beiden thätigen Gegensätze ⊖ und ⊕ hervor, wie diess z. B. bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem atmosphärischen Sauerstoffe geschieht und welche Zustandsveränderung ich die chemische Polarisation dieses Elementes nenne. Die unter dem Einflusse des Phosphors und Wassers aus O hervorgehenden ⊖ und ⊕ sind so, dass ersteres mit HO Wasserstoffsuperoxyd = HO + ⊖ bildet, während ⊕ theilweise den Phosphor oxydirt, theilweise seiner Gasförmigkeit halber in die umgebende Luft sich zerstreut, worauf bekanntlich die Ozonisation derselben mittelst Phosphors beruht.

Meine Versuche haben des Fernern dargethan, dass ein ähnlicher Vorgang auch bei der langsamen Oxydation anderer unorganischer wie organischer Substanzen in wasserhaltigem O stattfinde, z. B. der Mehrzahl der Metalle, Gerbsäuren, Pyrogallussäure u. s. w., welche letztere Materie in dieser Beziehung ganz besonders lehrreich ist. Diese unter geeigneten Umständen so leicht oxydirbare Substanz wird in ihrem festen Zustande von O nicht, eben so wenig von ⊖ oder HO + ⊖, dagegen kräftigst von ⊕ oder seinen Verbindungen: den Ozoniden angegriffen unter Bildung tief gefärbter Materien, der sogenannten Huminsubstanzen. In Berührung mit Wasser der Einwirkung von O ausgesetzt, erleidet die Pyrogallussäure eine ähnliche Veränderung, woher es kommt, dass die wässrige, anfänglich farblose Lösung derselben an der Luft allmählich sich bräunt, ein Vorgang, welcher bekanntlich durch die Anwesenheit irgend eines alkalischen Oxydes ganz ausserordentlich beschleunigt wird. Ich habe nun zu seiner Zeit gezeigt, dass mit der Bräunung der reinen wässrigen oder kalihaltigen Pyrogallussäurelösung, d. h. mit der Bildung der tiefgefärbten Huminsubstan-

zen das Aufteten von Wasserstoffsuperoxyd Hand in Hand geht, und da nach meiner Annahme diese Verbindung = HO + ⊕ ist und dieselbe keine oxydirende Wirkung auf die Pyrogallussäure hervorbringt, so schliesse ich aus den angegebenen Thatsachen, dass wie O unter dem Einflusse des Phosphors und Wassers in ⊕ und ⊖ übergeführt wird, der neutrale Sauerstoff auch unter demjenigen der Pyrogallussäure und des Wassers chemisch polarisirt werde, wobei das auftretende ⊖ die organische Säure zu Huminsubstanzen oxydirt und ⊕ mit Wasser zu HO + ⊕ zusammentritt, welche Verbindung erwähntermaassen gegen die Pyrogallussäure gleichgültig sich verhält. Eine andere in dieser Beziehung merkwürdige organische Substanz ist das Terpentinöl, welches nach meinen Beobachtungen den gewöhnlichen Sauerstoff ebenfalls in ⊕ und ⊖ (Antozon und Ozon) überführt, wovon das letztere einen Theil des Oeles in Harz verwandelt und ersteres mit einem andern Theile des Oeles als solches sich vergesellschaftet, aus welcher Verbindung es sich bekanntlich auf andere Substanzen, z. B. SO_2 übertragen lässt.

Um nun auf das im Wölsendorfer Flusspath enthaltene Antozon und Pigment zurück zu kommen, geht meine Vermuthung dahin, dass dieses ⊕ dem in Krystallisation begriffenen Mineral durch HO + ⊕ zugeführt und dieses Wasserstoffsuperoxyd gerade so entstanden sei, wie es bei der langsamen Oxydation des Phosphors, vieler metallischen und organischen Substanzen, namentlich der Pyrogallussäure gebildet wird, d. h. in Folge der chemischen Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffes, bewerkstelliget unter dem Einfluss einer oxydirbaren organischen Materie und des Wassers. Das bei diesem Vorgange zum Vorschein gekommene ⊖ oxydirte die organische Materie zu blauen, violetten, grünen u. s. w. Farbstoffen, welche gleichzeitig mit dem aus ⊕ und HO entstandenen Wasserstoffsuperoxyd in den krystallisirenden Spath eintraten und darin, wie in einem hermetischen Verschluss, Jahrtausende lang bis auf den heutigen Tag unverändert sich erhalten haben. Da aber ⊕ nicht als HO + ⊕, sondern frei im Wölsendorfer Spathe vorhanden ist, indem erst beim Zusammenreiben des Mine-

rales mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd entsteht, so muss jenes freie ⊖ durch irgend einen uns noch unbekannten Vorgang von dem ursprünglich mit ihm verbundenen Wasser abgetrennt worden sein.

Wie man leicht einsieht, fordert es die eben aufgestellte Hypothese, dass in dem Theile des Spathes, wohin das meiste Wasserstoffsuperoxyd und mit ihm ⊖ gelangte, auch gleichzeitig die grössere Menge des Farbstoffes sich anhäufen musste, welcher nach meiner Annahme in Folge der oxydirenden Einwirkung von ⊖ auf die organische Materie gebildet wurde, und dass eben hierin der genetische Zusammenhang zwischen der Antozonhaltigkeit und der Färbung des Wölsendorfer Flusspathes bestehe.

Aus der oben erwähnten Thatsache, dass die den Gangwänden zunächst gelegenen Theile des Wölsendorfer Flussspathes durchschnittlich reicher als die davon entfernteren Stellen an Antozon sind, würde meiner Hypothese gemäss folgen, dass beim Beginne der Bildung dieses Minerales in den Granitspalten des Wölsenberges die organische Materie, durch welche das atmosphärische O chemisch polarisirt und aus der das blaue Pigment erzeugt wurde, in grösserer Menge als später vorhanden gewesen sei. Man könnte sich aber vielleicht wundern, nicht sowohl darüber, dass in dem gleichen Gange verschieden tief gebläueter, sondern auch anders gefärbter Flusspath: grüner, violetter u. s. w. vorkomme, welche Farbenverschiedenheit sicherlich auch auf chemische Unterschiede dieser färbenden Stoffe hinweist. Bedenkt man jedoch, dass aus einer und eben derselben organischen Materie, wie z. B. aus dem Anilin durch dessen Oxydation verschiedene Farbstoffe: rothe blaue, gelbe, grüne, ja sogar tief schwarze erhalten werden, so muss es auch als möglich erscheinen, dass alle die verschiedenen Farbstoffe, welche in dem Flusspathe des gleichen Fundortes eingeschlossen sind, einen gemeinsamen Ursprung gehabt haben.

Da meines Wissens aller Flusspath, welche Färbung er auch haben mag, in der Hitze weiss wird, so lässt sich wohl kaum daran zweifeln, dass dieselbe von einer organischen Materie herrühre und von einer Anzahl anderer

Materien, welche sich bei höherer Temperatur entfärben, wie z. B. der violette Amethyst, lässt sich das gleiche sagen. Da es nun nicht unmöglich ist, dass sämmtliche organische, in den Mineralien vorkommende Farbstoffe in ähnlicher Weise entstanden seien, wie ich mir denke, dass das blaue Pigment des Wölsendorfer Flusspathes sich gebildet habe, so wäre es im Interesse der Wissenschaft wünschenswerth, durch weitere Versuche zu ermitteln, ob nicht auch in andern, durch organische Materien tief gefärbte Mineralien Antozon sich nachweisen lasse, wie z. B. in dem bisweilen prachtvoll tiefblau gefärbten Steinsalze.

VII.
Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bei höhern Temperaturen.

Das Wasserstoffsuperoxyd gilt als eine der lockersten chemischen Verbindungen, weil es schon für sich allein in der Kälte allmählich, bei höherer Temperatur mit stürmischer Heftigkeit in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt. Man sollte daher vermuthen, dass HO_2 bei höhern Wärmegraden, z. B. bei der Siedhitze des Wassers sich nicht bilden könnte; es werden jedoch die nachstehenden Angaben zeigen, dass die Sache anders sich verhalte.

Vorerst will ich bemerken, dass nach meinen Versuchen stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd, welches jedoch unter Mitwirkung einiger Tropfen Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch augenblicklich auf das Tiefste bläut oder noch merklich die angesäuerte Lösung des Kalipermanganates entfärbt, fünf Stunden lang in siedendem Wasser stehen kann, ohne dadurch das Vermögen zu verlieren, in noch augenfälliger Weise die erwähnten Reactionen hervorzubringen. Eine solche Flüssigkeit noch länger auf einer Temperatur von 100° erhalten, verliert jedoch endlich diese Eigenschaft, zum Beweise, dass das darin enthaltene Wasserstoffsuperoxyd nach und nach gänzlich zersetzt wird.

Trägt man in siedendes, mit einiger Fluorsiliciumwasserstoff- oder Salzsäure versetztes Wasser fein gepulvertes Bariumsuperoxyd bis zur Sättigung der Säuren ein, so findet zwar eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas statt; es besitzt aber nichts desto weniger die abgekühlte Flüssigkeit noch die Eigenschaft, durch Chromsäurelösung tief gebläut zu werden, die angesäuerte Kalipermanganatlösung unter noch sichtlicher Entwickelung von Sauerstoffgas zu entfärben und unter Beihülfe gelösten Eisenvitriols den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, Reactionen, welche, wie man sieht, über den HO_2-Gehalt unserer Flüssigkeit keinen Zweifel übrig lassen und daher auch beweisen, dass das Wasserstoffsuperoxyd selbst beim Siedpunkte des Wassers gebildet werden kann.

Meine frühern Versuche haben gezeigt, dass während der langsamen, bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser erfolgenden Oxydation vieler unorganischen und organischen Materien in reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxydes entstehen und wie in mancher andern, so auch in dieser Beziehung die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft typisch sei.

Die vorhin erwähnten Thatsachen, wie auch einige theoretische Gründe, liessen mich vermuthen, dass unter der Mitwirkung des Phosphors oder anderer leicht oxydirbaren Substanzen der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt werden könne, selbst mit siedendem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd sich zn verbinden, und wie man sofort sehen wird, ist die Richtigkeit dieser Vermuthung durch die Ergebnisse meiner Versuche vollkommen bestätigt worden.

Erster Versuch mit Phosphor. Ich erhitzte in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten litergrossen Kolben 100 Grm. reinen Wassers bis zum Sieden, führte dann 5 Grm. Phosphor in die Flüssigkeit ein und schüttelte bei verschlossenem Gefäss das Ganze einige Minuten lang lebhaft zusammen, mehrere Male die Luft des Kolbens erneuernd in der Absicht, eine gehörig sauerstoffreiche Atmosphäre mit dem Phosphor in Berührung zu erhalten. Das auf diese Weise behandelte und wieder erkältete Wasser brachte nun alle

das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen hervor: es bläuete den Jodkaliumkleister auf das Tiefste beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung, entfärbte noch merklich angesäuertes gelöstes Kalipermanganat, wie es auch, wenn durch Indigotinctur etwas gebläut, den Farbstoff unter Mithülfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung ziemlich rasch zerstörte.

Wie ich schon vor einigen Jahren zeigte, ist die gelöste Chromsäure in Verbindung mit Aether ein gutes Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd, obwohl es an Empfindlichkeit dem Jodkaliumkleister, der angesäuerten Kalipermanganatlösung u. s. w. weit nachsteht; denn durch erstere lässt sich im Wasser noch ein Milliontel HO_2 deutlich erkennen, während davon mittelst Chromsäure und Aether höchstens $\frac{1}{30000}$ nachgewiesen werden kann. Besagtes Wasser mit dem gleichen Raumtheile Aether und einigen Tropfen Chromsäurelösung einige Augenblicke zusammen geschüttelt, bläute diesen Aether zwar äusserst schwach, wurde derselbe aber zu wiederholten Malen mit neuen Portionen unseres Wassers und einiger Chromsäure behandelt, so nahm er eine deutlich lasurblaue Färbung an, welche Thatsachen beweisen, dass beim Schütteln siedenden Wassers mit Phosphor und gewöhnlichem Sauerstoffgas noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxydes gebildet werden. Versteht sich von selbst, dass unter diesen Umständen phosphorige und Phosphorsäure entsteht, wie sich auch kleine Mengen Ammoniaknitrit erzeugen, welche dem in Rede stehenden Wasser die Eigenschaft ertheilen, schon für sich allein den Jodkaliumkleister, wenn auch nur schwach, doch noch deutlich zu bläuen. Selbstverständlich wird aus diesem Nitrite durch die gleichzeitig gebildeten Phosphorsäuren, welche vom Wasser aufgenommen werden, NO_3 in Freiheit gesetzt, wesshalb die Flüssigkeit den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag.

Diese Färbung verursacht aber das säuerliche Wasser nur im frischen Zustande; nachdem es einige Zeit gestanden, vermag es dieselbe nur noch unter Mitwirkung einer Eisenoxydulsalzlösung hervorzubringen, welche Veränderung ohne Zweifel ihren Grund darin hat, dass das freie in

Wasser gelöste NO_3 seinen thätigen Sauerstoff dem vorhandenen PO_3 bald überlässt, während bekanntermaassen das Wasserstoffsuperoxyd mit der bezeichneten Säure längere Zeit gemischt sein kann, ohne an sie Sauerstoff abzugeben.

Zweiter Versuch mit Bleiamalgam. Schüttelt man 100 Grm. siedendes Wasser, das 1 p.C. Schwefelsäure enthält, mit 150 Grm. eines bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen Bleiamalgames 5—6 Minuten lang in einem lufthaltigen litergrossen Kolben lebhaft zusammen, so wird die vom entstandenen Sulfat abfiltrirte und erkältete Flüssigkeit beim Zusammenschütteln mit einem gleichen Raumtheile Aether und einigen Tropfen Chromsäurelösung den Aether, wenn auch nicht stark, doch noch deutlich bläuen, welche Reaction allein schon die Anwesenheit einer merklichen Menge von Wasserstoffsuperoxyd ausser Zweifel stellt, wesshalb es sich auch von selbst versteht, dass die gleiche Flüssigkeit den Jodkaliumkleister unter Mithülfe der Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläut, oder die zugetröpfelte Kalipermanganatlösung unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgasbläschen entfärbt.

Ich füge hier noch bei, dass beim Schütteln siedend heissen, durch SO_2 angesäuerten Wassers mit reinen Kupferspähnen und atmosphärischer Luft zwar kleine, aber mittelst Jodkaliumkleisters u. s. w. immer noch deutlich nachweisbare Mengen von HO_2 entstehen und eben so beim Schütteln reinen heissen Wassers mit amalgamirten Zink- oder Kadmiumspähnen und Luft.

Dritter Versuch mit Galläpfelgerbsäure u. s. w. Schon vor einiger Zeit ist von mir die Thatsache ermittelt worden, dass die genannte Säure, wie auch ihre Abkömmlinge: die Gallus- und Pyrogallussäure, bei gewöhnlicher Temperatur mit kalihaltigem Wasser und atmosphärischem Sauerstoff so lange geschüttelt, bis sie völlig zerstört oder in sogenannte Huminsubstanzen umgewandelt sind, eine Flüssigkeit liefern, welche merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxydes enthält. Werden 100 Grm. 2 p.C. Kali enthaltendes und bis zum Sieden erhitztes Wasser in einem geräumigen Kolben mit zwei Decigrammen Galläpfelgerbsäure und atmosphärischer

Luft nur wenige Minuten lang lebhaft zusammen geschüttelt und übersäuert man dann diese Flüssigkeit mit SO_3, so wird dieselbe, mit dem gleichen Raumtheile Aether und einigen Tropfen Chromsäurelösung geschüttelt, den Aether ganz deutlich bläuen, wie sie selbstverständlich auch die sonstigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorbringt. Auf die gleiche Weise verhält sich die Gallus- und Pyrogallussäure, falls dieselben gerade so, wie die Gerbsäure behandelt werden, mit dem Unterschiede jedoch, dass man nur 1 Decigrm. dieser Säure auf 100 Grm. des kalihaltigen Wassers anwendet.

Bekanntlich nimmt das Hämatoxylin ähnlich den genannten Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit gelöster Alkalien gierigst Sauerstoff auf, und ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass auch bei diesem Oxydationsvorgange Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde. Ich finde nun, dass noch nachweisbare Mengen dieser Verbindung beim Schütteln siedend heissen kalihaltigen Wassers mit dem erwähnten Chromogen und atmosphärischer Luft entstehen. Schüttelt man 100 Grm. des besagten Wassers mit einem Decigrm. Hämatoxylin und Luft so lange zusammen, bis die Flüssigkeit eine schmutzig-blaue Farbe angenommen, übersäuert man sie hierauf mit SO_3 und behandelt sie dann mit Thierkohle, so wird dieselbe, wenn abfiltrirt mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und dem gleichen Raumtheile Aether zusammen geschüttelt, diesen noch deutlich bläuen. Die Thierkohle wird in der Absicht angewendet, aus der Flüssigkeit die gefärbten Substanzen zu entfernen, welche, in Aether sich lösend, die schwach blaue Färbung desselben verhüllen würden.

Vierter Versuch mit der Indigoküpe. Die merkwürdige Thatsache, dass eine Lösung des reducirten Indigos in wässrigen Alkalien, bei gewöhnlicher Temperatur mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft bis zur völligen Oxydation des vorhandenen Chromogens geschüttelt, die Bildung merklicher Mengen Wasserstoffsuperoxydes verursacht, ist von mir schon vor einiger Zeit mitgetheilt worden und meine neuern Versuche zeigen, dass die Erzeugung von HO_2 auch dann noch stattfindet, wenn man

die auf 100° erhitzte Küpe mit Sauerstoffgas oder Luft schüttelt, obwohl unter diesen Umständen, wie sich diess übrigens von selbst versteht, die Menge des erhaltenen Superoxydes nicht so gross ist, als diejenige, welche man, alles übrige sonst gleich, bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Denjenigen, welche diese Versuche zu wiederholen beabsichtigen, bringe ich schon anderwärts bemerktes in Erinnerung, dass die Küpe, nachdem aus ihr durch Schütteln mit Luft aller Indigo gefällt ist, sofort mit SO_3 übersäuert und dann filtrirt werden muss, wenn man mit der Flüssigkeit die Wasserstoffsuperoxydreactionen hervorbringen will.

Noch muss ich hier an die von mir schon vor Jahren ermittelte Thatsache erinnern, dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers, die bei einer Temperatur von 140° angefacht wird und bei welcher eine merklich starke Wärmeentwickelung stattfindet, so viel Wasserstoffsuperoxyd sich bildet, dass dasselbe mittelst Aether und Chromsäurelösung nachgewiesen werden kann.

Wenn nun obigen Angaben gemäss in so verschiedenartigen Fällen langsamer Oxydation, finde dieselbe bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur statt, Wasserstoffsuperoxyd sich bildet, so lässt sich kaum daran zweifeln, dass auch noch in vielen andern Fällen ein Gleiches geschehe; ja ich bin geneigt zu glauben, dass überall, wo die Anwesenheit von Wasser nothwendig ist, damit der freie gewöhnliche Sauerstoff auf irgend eine Materie oxydirende Wirkungen hervor bringe, da immer auch Wasserstoffsuperoxyd erzeugt werde, eine Vermuthung, die mich hauptsächlich veranlasst hat, die oben beschriebenen Versuche anzustellen. Und da mir dieser Gegenstand von nicht geringer theoretischer Bedeutung zu sein scheint, so will ich mir schliesslich erlauben, über denselben noch einige Bemerkungen zu machen.

Bekanntlich nehme ich an, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher keine einzige Materie zu oxydiren vermöge und erst eine allotrope Zustandsveränderung erleiden müsse, bevor er zu irgend einem Oxydationswerke geschickt sei. Eben so glaube ich aus einer Anzahl von mir ermittelter Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass es zwei

einander entgegengesetzt thätige Modificationen des Sauerstoffes gebe: Θ und Θ, welche unter geeigneten Umständen gleichzeitig aus O hervorgehen. Von Θ (dem Ozon) lehrt die Erfahrung, dass es ohne weitere Vermittlung schon in der Kälte eine grosse Zahl einfacher und zusammengesetzter Stoffe zu oxydiren vermag und von Θ (dem Antozon) glaube ich nachgewiesen zu haben, dass es als solches selbst gegen viele leicht oxydirbare Substanzen, z. B. gegen den Phosphor, reducirten Indigo, die Pyrogallussäure, das Hämatoxylin u. s. w. chemisch gleichgültig sich verhalte, während es dagegen bereitwilligst mit HO zu Wasserstoffsuperoxyd zusammen tritt, mit welchem HO der ozonisirte Sauerstoff sich nicht chemisch vereinigen lässt.

Eines der Mittel, den neutralen Sauerstoff (O) in Θ und Θ überzuführen (chemish zu polarisiren) besteht darin, denselben einerseits mit einer durch Θ leicht oxydirbaren Materie, andererseits mit Wasser gleichzeitig in Berührung zu setzen, und schon längst halte ich dafür, dass die langsame Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem Sauerstoff uns den Hauptvorgang enthülle, von welchem die langsame Oxydation aller Materien in der atmosphärischen Luft bedingt ist. Es wird mir desshalb auch gestattet sein, über die besagte Verbrennung des Phosphors noch einige weitere Worte zu sagen.

Bei einer Temperatur von 0° wird der mit Wasser und atmosphärischem Sauerstoff in Berührung stehende Phosphor so gut als gar nicht oxydirt, wie auch nach meinen Beobachtungen unter diesen Umständen kein Ozon zum Vorschein kommt, noch Wasserstoffsuperoxyd sich bildet. Bei 10° findet die Oxydation des Phosphors schon in merklichem Grade statt und treten, wenn auch kleine, doch schon nachweisbare Mengen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd auf, und je höher nun die Temperatur gesteigert wird, um so lebhafter oxydirt sich der Phosphor und um so reichlicher kommen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein.

Wie bereits bemerkt, bildet sich beim Schütteln des Phosphors mit kochend heissem Wasser und atmosphärischer

Luft im Laufe weniger Minuten schon so viel Wasserstoffsuperoxyd, dass man dasselbe mittelst Aether und Chromsäurelösung nachweisen kann; es tritt aber auch gleichzeitig so viel Ozon auf, dass ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapier, in das Versuchsgefäss eingeführt, beinahe augenblicklich blauschwarz sich färbt.

Leicht sieht man jedoch ein, dass nicht mehr alles während des Schüttelns gebildete Wasserstoffsuperoxyd in der Flüssigkeit angetroffen wird, da ein Theil desselben schon in Folge der obwaltenden hohen Temperatur wieder zersetzt werden muss; und eben so unschwer begreift sich auch, dass in der Luft des Versuchsgefässes nicht die ganze Menge des entstandenen Ozons mehr vorhanden sein kann, weil ein Theil davon zur Oxydation des Phosphors verwendet worden. Die Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff und das Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig zerstören, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umsetzen, ist ein weiterer Grund, wesshalb die Mengen des Ozons und Wasserstoffsuperoxydes, welche beim Schütteln des Phosphors mit heissem Wasser und Luft auftreten, vermindert werden.

Wenn nun die Erfahrung lehrt, dass um so rascher Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen, je höher die Temperatur ist, bei welcher gewöhnlicher Sauerstoff mit Phosphor und Wasser in Berührung gesetzt wird, und wenn nach meinem Dafürhalten dieses Auftreten von $\ominus$ und $HO + \oplus$ auf einer chemischen Polarisation von O beruht, so muss ich auch annehmen, dass der polarisirende Einfluss des Phosphors und Wassers auf den neutralen Sauerstoff mit der Temperatur gesteigert werde und hierin der nächste Grund liege, wesshalb die Oxydation des Phosphors u. s. w. durch die Wärme beschleunigt wird.

Wie diess von mir schon weiter oben und auch anderwärts ausgesprochen worden ist, halte ich dafür, dass die nächste Ursache jeder langsamen, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers bewerkstelligten Oxydation in der chemischen Polarisation dieses O zu suchen sei und eben desshalb bei einem solchen Oxydationsvorgang auch immer Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde

ohne dass desshalb auch freies Ozon auftreten müsste. Dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors neben HO + Θ auch Θ zum Vorschein kommt, hängt nach meinem Dafürhalten mit der Verdampfbarkeit des Phosphors zusammen, für welche Annahme ich in frühern Abhandlungen meine Gründe angegeben habe. Thatsache ist jedenfalls, dass kein Körper unorganischer oder organischer Art, welcher weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Siedepunkte des Wassers verdampft, bei seiner langsamen Oxydation das Auftreten freien Ozons zu veranlassen vermag. Schüttelt man z. B. Bleiamalgam mit SO_3-haltigem Wasser und Sauerstoffgas bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, so wird zwar rasch eine merkliche Menge Wasserstoffsuperoxyd gebildet, ohne dass aber dabei auch nur eine Spur Ozon zum Vorschein käme, nach meiner Meinung einfach deswegen, weil alles am Blei auftretende Θ sofort zur Oxydation des Metalles verwendet wird, wie diess aus der Bildung des Bleisulfates hervorgeht, welche unter diesen Umständen Platz greift. Ein gleicher Mangel an freiem Ozon bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd zeigt sich in vielen andern Fällen, z. B. der mit kalihaltigem Wasser und Sauerstoff behandelten Pyrogallussäure, der mit Luft geschüttelten Küpe u. s. w.

Was nun endlich diejenigen zahlreichen Fälle langsamer Oxydation der Körper betrifft, bei welchen weder freies Ozon noch Wasserstoff zum Vorschein kommt, so werde ich dieselben demnächst in einer eigenen Arbeit behandeln und darin zu zeigen suchen, dass sie keineswègs im Widerspruch mit meinen Ansichten stehen und es nur sekundäre Umstände sind, welche dabei das Auftreten von Θ und HO + Θ verhindern.

VIII.
Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff.

Dass der von den Thieren eingeathmete Sauerstoff im Innern des Organismus Oxydationen veranlasse, darf als sicher festgestellte Thatsache gelten, wenn wir dermalen auch noch nicht wissen, wodurch jenes Element dort zur

chemischen Thätigkeit angeregt wird. Was diesen letztern Punkt betrifft, so liegt jedoch meines Erachtens eine Reihe von Thatsachen vor, welche der Vermuthung Raum geben, dass die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Thierkörper verursachten Oxydationswirkungen gerade so zu Stande kommen, wie diejenigen, welche durch das gleiche O auch ausserhalb des Organismus auf so viele unorganische und organische Materien unter Mitwirkung des Wassers selbst bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden.

Wie schon in einer frühern Mittheilung bemerkt worden, sind einige der letzt erwähnten Oxydationen so, dass dabei freier ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig auftreten, wie diess bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wässerhaltiger atmosphärischer Luft geschieht; in zahlreichen andern Fällen kommt nur HO_2 zum Vorschein, wie z. B. bei der langsamen Oxydation vieler metallischen Substanzen, der Gerbsäuren, der Pyrogallussäure, Indigoküpe u. s. w.; noch viel häufiger sind aber diejenigen Oxydationsfälle, bei denen weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd auftritt und welche desshalb zu beweisen scheinen, dass auch der neutrale Sauerstoff als solcher derartige Oxydationen zu bewerkstelligen vermöge.

Schon längst von der Ansicht ausgehend, dass allen diesen Oxydationen die Ueberführung von O in Θ und Θ vorausgehe, musste ich annehmen, dass auch der neutrale eingeathmete Sauerstoff eine solche Zustandsveränderung zu erleiden habe, bevor er die Fähigkeit erlangt, im thierischen Organismus oxydirende Wirkungen hervor zu bringen. Und da mir das Wasserstoffsuperoxyd ($HO + \Theta$), welches meinen neuern Untersuchungen zufolge bei der langsamen Oxydation vielartigster Körper so häufig auftritt, allein schon als genügender Beweis für die dabei stattgefundene chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes gilt, so war es natürlich, dass ich dasselbe wie auch das Ozon im Thierblut aufzufinden mich bemühte; die zu diesem Behufe zahlreichst von mir angestellten Versuche, bei welchen ich selbstverständlich die empfindlichsten Reagentien und alle nur erdenklichen Vorsichtsmassregeln anwen-

dete, liessen mich aber auch nicht die schwächsten Spuren von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd in dem Blute entdecken.

Weit entfernt jedoch, diese verneinenden Ergebnisse als einen Widerspruch mit meiner Annahme zu betrachten, schrieb ich dieselben Nebenumständen zu, welche, wie das Auftreten des Ozons, so auch dasjenige des Wasserstoffsuperoxydes verhindern, und eben diese Umstände sollen nun näher bezeichnet werden.

Schon bei meinen ersten Versuchen über das Verhalten des Ozons zu den organischen Materien fand ich, dass es vom Blute gierigst aufgenommen werde, diess aber auch für sich allein das Eiweiss, der Blutfaserstoff und die Blutkörperchen thun, wodurch diese Substanzen in ihrem chemischen Bestande wesentlich verändert werden, wie diess meine eigenen wie auch die interessanten Versuche der Herren Hiss und Gorup dargethan haben.

Was das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zum gelösten Eiweiss betrifft, so können nach meinen Beobachtungen beide Materien bei gewöhnlicher Temperatur lange neben einander bestehen, ohne irgendwie merklich auf einander zu wirken, wie daraus erhellt, dass ein Gemisch dieser Substanzen nach mehrmonatlichem Stehen immer noch HO_2 in sich nachweisen liess, wie auch sein Eiweissgehalt keine Veränderung zeigte.

Am geronnenen Blutfaserstoffe hat bekanntlich schon Thenard die merkwürdige Eigenschaft entdeckt, dass derselbe HO_2 in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas umsetze, ohne dabei selbst merklich oxydirt zu werden; ob aber dieses Fibrin, wie es im Blute der Thiere vorhanden ist, ein solches Vermögen besitze, lässt sich mit Sicherheit desshalb nicht behaupten, weil es meines Wissens bis jetzt noch Niemanden gelungen ist, dasselbe ausserhalb des Organismus im löslichen Zustande zu erhalten.

Frisch gelassenes und von seinem Faserstoff sorgfältigst befreites Blut besitzt nach meinen Beobachtungen in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, damit vermischtes HO_2 in Wasser und neutralen Sauerstoff umzusetzen, wie schon aus der lebhaften Gasentbindung hervorgeht, welche

beim Zusammenbringen beider Flüssigkeiten unverweilt eintritt und eine starke Schaumbildung auf der Oberfläche des Gemisches verursacht. Wird mittelst einer geeigneten Vorrichtung das hierbei sich entwickelnde Gas aufgefangen und näher geprüft, so verhält es sich in jeder Beziehung wie gewöhnlicher Sauerstoff. Hieraus erhellt, dass das entfaserte Blut nach Art des Platins HO_2 zerlege, d. h. in HO und O umsetze. Fügt man zu einer gegebenen Menge solchen Blutes verhältnissmässig wenig Wasserstoffsuperoxyd, so lässt sich von Letzterm schon nach wenigen Sekunden auch nicht die geringste Spur mehr im Gemische nachweisen und wird die rückständige Flüssigkeit immer noch das Vermögen besitzen, weiteres HO_2 unter Entbindung von Sauerstoffgas sofort zu zerlegen; wartet man ab, bis auch diese zweite Portion Wasserstoffsuperoxyd zersetzt ist, was mit Hülfe des Jodkaliumkleisters und verdünnter Eisenvitriollösung jetzt so leicht sich ermitteln lässt, nun abermals HO_2 beimischend, so wird dasselbe ebenfalls in kurzer Zeit verschwunden sein. Indessen geht diess doch nicht so ins Unbestimmte fort: es wird das Zersetzungsvermögen des Blutes nach und nach schwächer und mit der Annahme desselben hält auch das Hellerwerden der Flüssigkeit gleichen Schritt, so dass diese endlich völlig entfärbt erscheint und damit auch unfähig wird, weiteres Wasserstoffsuperoxyd in noch merklicher Weise zu zerlegen, worüber bald noch nähere Angaben erfolgen werden.

Die organischen Hauptbestandtheile des entfaserten Blutes sind bekanntlich das Eiweiss und die Blutkörperchen und da oben gemachten Angaben gemäss Ersteres gleichgültig gegen das Wasserstoffsuperoxyd sich verhält, so darf wohl als gewiss angenommen werden, dass es die Blutkörperchen seien, welchen das erwähnte Zersetzungsvermögen zukomme, und zwar um so eher, als dieselben, auch wenn möglichst von Eiweiss befreit, selbst im getrockneten Zustand unter lebhafter Entbindung von O das Wasserstoffsuperoxyd noch zerlegen.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt ferner, dass die Blutkörperchen während des durch sie verursachten Zersetzungsvorganges *selbst zerstört* werden, zu welchem

Schlusse nicht nur die vollständige Entfärbung und die m
derselben eintretende Unfähigkeit des entfaserten Blute
HO_2 zu zerlegen, sondern auch noch die Thatsache berecl
tigt, dass die entfärbte Flüssigkeit die HO_2-haltige Guajal
tinctur nicht mehr zu bläuen vermag; welches Färbung
vermögen eine so charakteristische Eigenschaft der Blu
körperchen ist, dass dieselbe es möglich macht, daran selb
noch winzigste Mengen dieses organischen Gebildes zu e
kennen. Wasser, durch entfasertes Blut nicht stärker g
färbt, als nöthig ist, um ihm einen für das Auge eben noc
wahrnehmbaren Stich ins Röthliche zu ertheilen, verma
die HO_2-haltige Guajaktinctur in kurzer Zeit noch merk
lich zu bläuen, wesshalb ich auch die Letztere als das en
pfindlichste mir bekannte Reagens auf die Blutkörperche
den Physiologen und für gerichtliche Untersuchungen wi
derholt empfehlen möchte.

Wie gross das Vermögen der Blutkörperchen ist, da
Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, kann man aus der Tha
sache abnehmen, dass durch ein Gramm frischen entfase
ten Ochsenblutes das aus fünf Grm. BaO_2 erhaltene un
von 100 Grm. Wasser aufgenommene HO_2 im Laufe vo
12—15 Minuten bei einer Temperatur von 7° vollständi
zerstört wurde, ohne dass dadurch die rückständige Flüssig
keit das Vermögen, weiteres Wasserstoffsuperoxyd zu ze
legen, schon völlig eingebüsst hätte oder alle die ursprüng
lich darin enthaltenen Blutkörperchen zerstört worden wä
ren. Dass noch solche vorhanden waren, zeigte schon di
noch etwas röthliche Färbung der Blutflüssigkeit, ging abe
auf das Bestimmteste daraus hervor, dass dieselbe imme
noch deutlich die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen ve
mochte. Um die besagte Flüssigkeit gänzlich der Fähig
keit zu berauben, entweder das Wasserstoffsuperoxyd z
zersetzen oder die HO_2-haltige Guajaklösung zu bläue
musste ihr noch einmal die gleiche Menge HO_2 beigemiscl
werden; es wird aber kaum nöthig sein, noch ausdrücklic
zu bemerken, dass diese zweite Portion HO_2 zu ihrer vol
ständigen Zersetzung einer merklich längern Zeit bedurft
als für die erste nöthig war. Wie man sieht, vermochte
also im Ganzen die in einem Gramm entfaserten Ochse

blutes vorhandenen Blutkörperchen 2 volle Grme. reinen Wasserstoffsuperoxydes zu zerlegen, eine Menge, die als sehr gross erscheinen muss, wenn man sie mit dem Gewichte der organischen Materie vergleicht, durch welche diese Zersetzung bewerkstelligt wurde.

Ich darf hier nicht unterlassen, noch der sehr beachtenswerthen Thatsache zu erwähnen, dass während der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf das entfaserte Blut allmählich eine weisse flockige Materie sich ausscheidet, welcher alle charakteristischen Eigenschaften eines Eiweisskörpers zukommen und die überdiess noch die Fähigkeit besitzt, in noch merklicher Weise das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, ohne dabei, äusserlich wenigstens, selbst verändert zu werden, welche Thatsache der Vermuthung Raum geben könnte, dass die fragliche Materie dem geronnenen Blutfaserstoffe nahe verwandt wo nicht gleich sei und ihren Ursprung aus den durch HO_2 zerstörten Blutkörperchen genommen habe, Verhältnisse, deren genauere Ermittlung selbstverständlich den Physiologen überlassen werden muss. Der Anwesenheit dieser Substanz halber vermag daher auch das durch HO_2 völlig entfärbte Blut, obwohl etwas langsam, doch immer noch merklich das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, was jedoch diese Flüssigkeit nicht mehr thut, nachdem sie durch Filtration von der in Rede stehenden Materie getrennt worden. Ist aber das sonst klare Filtrat nicht vollkommen farblos, zeigt dasselbe z. B. auch nur den allerschwächsten Stich ins Bräunliche oder Gelbliche, so wird es noch weiteres HO_2 zerlegen und dabei sichtlich getrübt werden. Beifügen muss ich noch, dass die fibrinähnliche Substanz das Vermögen, HO_2 zu zerlegen, allmählich verliert und so verändert wird, dass sie tagelang mit dieser Verbindung in Berührung stehen kann, ohne davon eine merkliche Menge zu zersetzen. In diesem Zustande verhält sie sich gegenüber dem Wasserstoffsuperoxyd eben so unthätig als gelöstes oder geronnenes Eiweiss. Nach meinen Versuchen verliert übrigens auch der Blutfaserstoff allmählich sein Vermögen, HO_2 zu zerlegen.

Wenn nun in dem athmenden Blute, wo doch sicherlich ohne Unterbrechung *Oxydationen* stattfinden, vergleich-

bar denjenigen, welche so viele organischen und unorganischen Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser durch den atmosphärischen Sauerstoff erleiden, weder Θ noch an Wasser gebundenes Θ (HO_2) auch nicht einmal spurweise sich entdecken lässt, so werden die oben erwähnten Thatsachen die Abwesenheit dieser Substanzen leicht begreiflich machen. Eiweiss, Faserstoff und Blutkörperchen, jedes für sich allein mit Θ in Berührung gesetzt, nehmen letzteres mehr oder minder gierig auf, wesshalb es sich von selbst versteht, dass wenn meiner Annahme gemäss im Blute der neutrale Sauerstoff in ⊖ und Θ sich spaltet, dieses Θ unverweilt zu Oxydationszwecken verwendet wird und daher eben so schnell wieder verschwinden muss, als es aufgetreten, wesshalb auch im Blut unmöglich freies Ozon aufgefunden werden kann. Und was das gegensätzliche ⊖ betrifft, so muss auch es beinahe in dem gleichen Augenblicke, wo dasselbe mit dem Wasser des Blutes zu HO_2 sich verbindet, schon durch die alleinige Einwirkung der vorhandenen Blutkörperchen wieder zerlegt werden, und sollte auch der im Blute gelöste Faserstoff mit Bezug auf HO_2 ähnlich dem geronnenen Fibrin sich verhalten, so könnte derselbe ebenfalls einigen Theil an der Zersetzung des ohne Unterlass sich bildenden Wasserstoffsuperoxydes nehmen, wesshalb es eben so unmöglich ist, im Blute HO_2 nachzuweisen, als darin freies Ozon aufzufinden, wenn auch diese beiden Substanzen unaufhörlich aus dem eingeathmeten neutralen Sauerstoff hervorgehen.

Das Vermögen der Blutkörperchen, das Wasserstoffsuperoxyd in so kräftiger Weise zu zerlegen, zusammen genommen mit der Thatsache, dass jene Körperchen dabei zerstört und in einen fibrinartigen Körper umgewandelt werden, verdient nach meinem Dafürhalten die volle Aufmerksamkeit der Physiologen, welche bekanntlich schon längst vermuthet haben, dass bei der Respiration die besagten Körperchen eine massgebende Rolle spielen, ohne dieselbe jedoch bis jetzt genauer bezeichnen zu können.

Berücksichtigt man ferner den Umstand, dass unter den bekannten thierischen Materien, ausser dem geronnenen Blutfaserstoff, es nur die Blutkörperchen sind, welche nach

Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermögen und neben dem Eiweiss eben diese beiden Substanzen (Faserstoff und Blutkörperchen) auch die organischen Hauptbestandtheile des Blutes bilden, so kann man kaum glauben, dass das erwähnte Zersetzungsvermögen nur eine Zufälligkeit sei und in keiner Beziehung stehe zu der physiologischen Rolle, welche die Blutkörperchen im Organismus zu spielen bestimmt sind.

Entstünde bei der Respiration im Blute kein Wasserstoffsuperoxyd, so sieht man in der That nicht ein, wozu die Blutkörperchen das Vermögen besitzen sollten, jene Verbindung zu zerlegen; geht man aber mit mir von der durch so viele Analogien unterstützten Annahme aus, dass der neutrale Sauerstoff bei seinem Eintritt in das Blut in ⊖ und ϴ übergeführt und in Folge hievon auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde, so denke ich, lasse sich unschwer einsehen, zu welchem Behufe die Blutkörperchen mit der Fähigkeit begabt sind, in so kräftiger Weise zerlegend auf HO_2 einzuwirken.

Da erfahrungsgemäss diese Sauerstoffverbindung wie gegen viele organischen Materien, so auch gegen das gelöste Eiweiss chemisch gleichgültig sich verhält, so müsste derjenige Theil des eingeathmeten O, welcher in ⊖ übergeführt wird und mit HO Wasserstoffsuperoxyd bildet, nutzlos im Organismus vorhanden sein, wäre nicht eine Veranstaltung getroffen, durch welche dieses an Wasser gebundene ⊖ zur Erreichung chemisch-physiologischer Zwecke, d. h. zur Bewerkstelligung von Oxydationen sofort wieder brauchbar gemacht würde. Nach meinem Dafürhalten sind es nun eben die Blutkörperchen, welche, wo nicht ausschliesslich, doch vorzugsweise diese so wichtige Rolle zu spielen haben und zu einer solchen Verrichtung gerade durch ihr Vermögen, nach Art des Platins auf das Wasserstoffsuperoxyd einzuwirken, allein befähigt werden.

Bei der theoretischen Wichtigkeit der vorliegenden Frage und der Ungewöhnlichkeit meiner Ansichten über die Hauptbestimmung der Blutkörperchen wird es mir schon gestattet sein müssen, diesen chemisch-physiologischen Ge-

genstand mit derjenigen Einlässlichkeit zu besprechen, welche das richtige Verständniss desselben durchaus erheischt; denn eher umständlich aber klar, als kurz und dunkel sein.

Aus obigen Angaben erhellt, dass die Blutkörperchen, indem sie das künstlich gebildete Wasserstoffsuperoxyd zerlegen, selbst in ihrem chemischen Bestande verändert werden, was ohne Zweifel dadurch geschieht, dass dieselben einen Theil des Sauerstoffes jener Verbindung aufnehmen. Wenn nun aber erwähntermaassen das ⊖ von HO_2 keine oxydirende Wirkung auf das gelöste oder geronnene Eiweiss hervorbringt, so ist es auch wenig wahrscheinlich, dass dieses ⊖ als solches die Blutkörperchen zu oxydiren vermöge. Wodurch soll aber die Oxydation derselben bewerkstelligt werden? Um diese Frage zu beantworten, muss ich auf die Erklärung zurückkommen, welche ich über die durch das metallische Platin bewirkte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und neutralen Sauerstoff schon vor einigen Jahren aufgestellt habe.

Bekanntlich geht nicht nur das freie, sondern auch das chemisch gebundene Ozon, wie es z. B. im Bleisuperoxyd, Braunstein, in der Uebermangansäure u. s. w. enthalten ist, mit dem gelösten Guajakharze bereitwilligst eine tief blaue Verbindung ein, während das mit Wasser, Terpentinöl u. s. w. vergesellschaftete ⊖ gegen die gleiche Harzlösung vollkommen unthätig sich verhält und desshalb auch dieselbe nicht zu bläuen vermag. Führt man aber in die HO_2-haltige Guajatinctur nur kleinste sauerstofffreie und desshalb unter Weingeist gehaltene Mengen Platinmohr ein, so bläut sich das farblose Gemisch ziemlich rasch auf das Allertiefste, gerade so, wie diese Wirkung durch das Bleisuperoxyd, den Braunstein, die Uebermangansäure oder andere Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne, hervorgebracht wird.

Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass selbst die feste Pyrogallussäure durch den freien ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte anfänglich zu tief gefärbten Materien, den sogenannten Huminsubstanzen oxydirt und bei längerer Einwirkung von ⊖ ganz und gar verbrannt wird, aus welchem Grunde auch die genannte Säure zu dem empfind-

lichsten Reagentien auf Ozon gehört. Eben so erfahrungsgemäss ist, dass diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche die Guajaktinctur bläuen, auch die wässrige Lösung der Pyrogallussäure sofort bräunen.

Vom Wasserstoffsuperoxyd habe ich nachgewiesen, dass in ihm die Pyrogallussäure sich lösen lässt, ohne dass Jenes auf diese sonst so leicht oxydirbare Substanz die geringste oxydirende Wirkung hervorbrächte, wie diess schon die andauernde Farblosigkeit der Lösung beweist. Fügt man aber zu diesem Gemische nur geringe Mengen Platinmohr, so bräunt es sich merklich schnell gerade so, wie diess die reine wässrige Lösung der Pyrogallussäure thut, wenn man sie mit Ozon oder irgend einem Ozonid, z. B. Bleisuperoxyd, Uebermangansäure u. s. w. zusammen bringt. Aus diesen Thatsachen glaube ich daher schliessen zu dürfen, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins das Θ des Wasserstoffsuperoxydes in Θ umgekehrt werde und Letzteres es sei, welches sowohl die Bläuung der Guajaktinctur als auch die Bräunung der gelösten Pyrogallussäure verursache.

Wenn nun aber das Platin die Fähigkeit besitzt, dem Θ des Wasserstoffsuperoxydes die chemische Wirksamkeit des ozonisirten Sauerstoffes zu ertheilen, d. h. dieses Θ in Θ umzukehren, so muss nothwendiger Weise dem genannten Metall auch das Vermögen zukommen, $HO + \Theta$ gerade so in Wasser und neutralen Sauerstoff umzusetzen, wie diess meinen Versuchen gemäss das freie Ozon und die Ozonide, z. B. das Bleisuperoxyd, die Uebermangansäure u. s. w. thun; denn da das mit dem Platin in Berührung tretende Θ eines Wasserstoffsuperoxydtheilchens in Θ umgekehrt wird, so muss Letzteres auch sofort mit dem Θ des nächst angrenzenden und vom Metall abgelegenen HO_2-Theilchens zu O sich ausgleichen, welches als solches nicht länger mit HO verbunden beiben kann und seiner Gasförmigkeit halber aus der Flüssigkeit treten muss. Da das freie Θ mit dem Platin nicht unmittelbar sich zu verbinden vermag, so begreift sich leicht, dass das Metall, während es in der angegebenen Weise die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxydes

bewerkstelligt, keine Oxydation erleiden kann und somit stofflich unverändert bleiben muss.

Wie oben erwähnt, besitzen gleich dem Platin auch die Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit, die farblose HO_2haltige Guajaktinctur zu bläuen, wie denselben auch nach meinen Versuchen das Vermögen zukommt, die farblose HO_2-haltige Lösung der Pyrogallussäure zu bräunen, aus welchen Thatsachen ich wieder schliesse, dass wie das Platin, so auch die Blutkörperchen befähigt seien, das ⊖ des Wasserstoffsuperoxydes in Θ umzukehren, und da desshalb die Blutkörperchen nach Art dieses Metalles HO_2 ebenfalls in Wasser und neutralen Sauerstoff umsetzen, so muss ich selbstverständlich diesen Vorgang gerade so erklären, wie die durch das Platin bewirkte Zer legung des gleichen Superoxydes. Zwischen dem Metall und den Blutkörperchen besteht jedoch der grosse Unterschied, dass Jenes gegen Θ gleichgültig sich verhält, diese dagegen so leicht durch den ozonisirten Sauerstoff zerstört werden, wesshalb es auch nicht auffallen kann, dass die Blutkörperchen, während sie das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen, eine chemische Veränderung erleiden, worüber man sich um so weniger zu verwundern hat, als diese Blutkörperchen durch ihr Vermögen, das ⊖ von HO_2 in Θ umzukehren, ausser ihrer eigenen Oxydation auch noch diejenige anderer vorhandenen organischen Materien, z. B. des Guajakharzes und der Pyrogallussäure, veranlassen können.

Dass im thierischen Organismus Blutkörperchen fortwährend sich bilden und wieder verschwinden, ist eine bekannte Sache, und dass die Zerstörung derselben zunächst durch Oxydation bewerkstelligt werde, halte ich für höchst wahrscheinlich. Bildet sich nun meiner Annahme gemäss bei der Respiration im Blute fortwährend Wasserstoffsuperoxyd, so müssen durch dasselbe die Blutkörperchen gerade so wie durch das künstlich gebildete HO_2 verändert werden. Mit andern Worten: die Blutkörperchen, indem sie das ⊖ des im Blute entstehenden Wasserstoffsuperoxydes in Θ überführen, bewirken zunächst ihre eigene Oxydation und dadurch ihre Umwandlung in ein anderes Albuminat (Faserstoff?), hiermit wohl ihre wichtigste physiologische

Bestimmung erfüllend. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass unter Mitwirkung der Blutkörperchen auch noch anderweitige Oxydationen verursacht werden, wie z. B. diejenige des Eiweisses, mancher Gewebe u. s. w.; denn wenn die besagten Körperchen das ⊕ des Wasserstoffsuperoxydes bestimmen können, oxydirende Wirkungen auf das Guajakharz und die Pyrogallussäure hervorzubringen, so ist kaum anzunehmen, dass diese Substanzen die einzigen organischen Materien seien, welche unter den erwähnten Umständen eine solche Veränderung erleiden. Und noch auf eine dritte Art könnten möglicher Weise die Blutkörperchen wirksam sein. Würde nämlich nicht alles ⊕ des im Blute vorhandenen Wasserstoffsuperoxydes, welches sie in ⊖ umkehren, zu ihrer eigenen Oxydation und derjenigen anderer organischer Gebilde aufgebraucht werden, so vermöchte der etwaige Rest dieses ⊖ mit dem ⊕ des noch unveränderten HO_2 zu O sich auszugleichen, das nun seinerseits wieder auf die gleiche Weise wie der ursprünglich eingeathmete neutrale Sauerstoff in ⊕ und ⊖ übergeführt und dadurch für Oxydationszwecke nutzbar gemacht würde. Da aber die Menge des in einer gegebenen Zeit und an einem bestimmten Ort im Organismus gebildeten Wasserstoffsuperoxydes klein sein dürfte im Verhältnisse zu der Menge der daselbst vorhandenen Blutkörperchen, so möchte wohl eine solche Ausgleichung zwischen ⊕ und ⊖ entweder gar nicht oder doch nur in geringem Maasse im Organismus stattfinden.

Wenn ich nun obigen Auseinandersetzungen zufolge die im Thierkörper Platz greifenden Oxydationen auf die Ueberführung des eingeathmeten neutralen Sauerstoffes in ⊕ und ⊖ zurückführe, so fragt es sich, durch welche Bestandtheile des Blutes diese Wirkung hervorgebracht werde. In meiner Abhandlung „Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bei höhern Temperaturen" und anderwärts habe ich bemerkt, dass die wesentlichste Bedingung der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffs die Anwesenheit zweier Materien sei, wovon die eine gerne mit ⊕, die Anderé mit ⊖ eine Verbindung eingehe. Wie nun so viele meiner neuern Versuche gezeigt haben, ist das Was-

ser diejenige Substanz, welche sich ganz besonders durch ihre grosse Neigung auszeichnet, unmittelbar mit ⊖ zu Wasserstoffsuperoxyd sich zu vereinigen, während es erfahrungsgemäss sehr viele unorganische und organische Materien gibt, welche schon in der Kälte gierigst ⊖ aufnehmen und dadurch oxydirt werden, woher es nach meinem Dafürhalten eben kommt, dass eine nicht geringe Anzahl dieser Materien bei Anwesenheit von Wasser anscheinend durch den neutralen Sauerstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd eine Oxydation erleiden.

Wie bereits erwähnt worden, gehören die hauptsächlichsten organischen Bestandtheile des Blutes: das Eiweiss, der Faserstoff und die Blutkörperchen, zu denjenigen Materien, welche das künstlich erzeugte ⊖ mehr oder minder gierig aufnehmen, und da es im Blut auch an Wasser nicht fehlt, so sind somit in jener Flüssigkeit alle Hauptbedingungen für die Ueberführung des mit ihr in Berührung tretenden neutralen Sauerstoffes in ⊖ und ⊖ erfüllt. Weil nach meinen Versuchen aber die Blutkörperchen ⊖ ungleich begieriger aufnehmen und dadurch rascher oxydirt werden, als das Eiweiss und der Faserstoff, so bin ich auch geneigt, dieselben als denjenigen Blutbestandtheil zu betrachten, welcher in Verbindung mit dem Wasser, das so bereitwillig mit ⊖ sich vergesellschaftet, vorzugsweise die besagte Ueberführung des eingeathmeten neutralen Sauerstoffes bewerkstelligt.

Vor vielen Jahren schon habe ich den in der atmosphärischen Luft langsam verbrennenden Phosphor einem athmenden Thiere verglichen, mit Bezug nämlich auf die Veränderungen, welche bei diesen Vorgängen der dabei betheiligte Sauerstoff erleidet, und die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über die in wasserhaltiger Luft stattfindenden Oxydationen unorganischer und organischer Materien haben mich in dieser alten Ansicht nur bestärken können. Der Phosphor wird bekanntlich durch den ozonisirten Sauerstoff schon bei niedrigen Temperaturen auf das Lebhafteste oxydirt, während O als solches unter diesen Umständen mit jenem Körper sich nicht zu verbinden ver-

mag. Oder, um dieses Verhalten in der gewöhnlichen chemischen Sprache zu bezeichnen: es zeigt der Phosphor eine grosse Verwandtschaft zu dem ozonisirten, keine aber zum gewöhnlichen Sauerstoff.

Das Wasser, ebenfalls gegen O als solches chemisch gleichgültig, zeichnet sich dagegen durch seine grosse Neigung aus, mit Θ Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, wesshalb dasselbe im Verein mit dem Θ-gierigen Phosphor den neutralen Sauerstoff in Θ und Θ überführt, oder wenn man lieber will, spaltet, in Folge dessen Ersteres zu dem Wasser tritt, um Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen, und Θ zum Phosphor, um PO_3 und PO_5 zu bilden, wobei bekanntlich auch einiges freie Ozon zum Vorschein kommt.

Was die polarisirende Wirksamkeit der oxydirbaren Bestandtheile des Bluts und namentlich der Blutkörperchen betrifft, so dürfen diese Materien daher dem Phosphor verglichen werden, und dass ich im Blute das Wasser die gleiche Rolle spielen lasse, welche ich dieser Flüssigkeit bei der langsamen Verbrennung des Phosphors anweise, versteht sich von selbst. Würden nun der letzt' genannte Körper oder dessen Säuren in merklichem Grade das Vermögen besitzen, das Θ des während der langsamen Verbrennung des Phosphors gebildeten Wasserstoffsuperoxydes rasch in Θ umzukehren, wie ein solches dem Platin und den Blutkörperchen zukommt, so vermöchten wir, wie leicht einzusehen, in dem den langsam verbrennenden Phosphor umspülenden Wasser eben so wenig als im Blute HO_2 aufzufinden.

Sollte es im thierischen Organismus ausser den Blutkörperchen auch noch andere Gebilde, namentlich Gewebe geben, welche nach Art des Platins auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirken, was ich für höchst wahrscheinlich halte, so würde gemäss den obigen Auseinandersetzungen hieraus folgen, dass derartige Gebilde auch die gleichen chemisch-physiologischen Wirkungen hervorzubringen vermöchten, welche ich den Blutkörperchen beimesse, und dass somit nicht bloss im Blute, sondern auch noch in und an andern Theilen des Körpers Oxydationen stattfinden müs-

sen, eine Annahme, zu welcher bekanntlich schon
Thatsachen berechtigen.

Da es mir daran liegt, namentlich die Physiologe
möglichst viele Thatsachen von der Richtigkeit mei
nahme zu überzeugen, dass ein wesentlicher Theil c
siologischen Wirksamkeit der Blutkörperchen auf
Vermögen beruhe, dem ⊖ des Wasserstoffsuperoxy
oxydirenden Eigenschaften des Ozones zu ertheile
wie ich diess der Kürze halber auszudrücken pfleg
Θ umzukehren, so soll zum Schlusse noch an eini
mir schon früher ermittelte Thatsachen erinnert
von welchen ich glaube, dass auch sie zu Gunsten
sagten Annahme sprechen.

Lässt man einige Tropfen Bleiessig in verhält
sig viel Wasserstoffsuperoxyd fallen, so entsteht e
superoxyd, welches aber unmittelbar nach seiner
zersetzend auf das noch vorhandene HO_2 und zwar
wirkt, dass, indem es selbst zu PbO desoxydirt wi
HO_2 die gleiche Reduction erleidet, was selbstvers
eine Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases zu
hat. Da für mich das Bleisuperoxyd = PbO + Θ
Wasserstoffsuperoxyd = HO + ⊖ ist, so nehme
dass unter den erwähnten Umständen das ⊖ eines
des vorhandenen HO_2 in Θ übergeführt werde, wel
nächst mit einem Theile der Basis des Bleisalzes
peroxyd bildet. Da aber Letzteres als Ozonid n
antozonidischen Wasserstoffsuperoxyd nicht in Be
stehen kann, ohne dass die in ihnen enthaltenen e
gesetzt thätigen Sauerstoffmodificationen zu O sich
chen, so müssen die beiden Superoxyde sich geg
zu PbO und HO reduciren. Vermag aber der I
das ⊖ des Wasserstoffsuperoxydes in Θ umzukeh
folgt von selbst, dass der gleiche Bleiessig auch d
ung der HO_2-haltigen Guajaktinctur verursache, wa
That geschieht.

Dass das freie Θ oder auch die Ozonide, z. B. P
Mn_2O_2 + 5Θ u. s. w. das in Schwefelsäure gelöste
blau rasch zu Isatin oxydiren, ist eine wohlbekannt
sache, wie wir andererseits auch wissen, dass di

gotinctur von HO+Θ nur langsam zerstört wird. Fügt man aber dem indigohaltigen Wasserstoffsuperoxyd kleine Mengen Bleiessig zu, so wird das Gemisch augenblicklich entbläut.

Sehr stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd ist unfähig, für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen, während der freie ozonisirte Sauerstoff oder die Ozonide, wie z. B. das Bleisuperoxyd, die Uebermangansäure u. s. w. diese Wirkung unverweilt und in augenfälligster Weise hervorbringen. Lässt man in farblosen HO_2-haltigen Jodkaliumkleister auch nur einen Tropfen Bleiessig fallen, so bläut sich das Gemisch sofort auf das Tiefste, wesshalb auch der besagte Kleister in Verbindung mit der Lösung des basisch essigsauren Bleioxydes eines der empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd ist.

Vermischt man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. des Eisenvitrioles, mit einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxydes, so wird die Basis des Salzes sofort in Oxyd übergeführt, von dem ein Theil in Form eines basischen Salzes niederfällt. Da nun meinen Erfahrungen zufolge die Eisenoxydsalze zahlreiche Oxydationswirkungen hervorbringen, welche nur durch das freie Ozon oder die Ozonide verursacht werden, wie z. B. die Bläuung der Guajaktinctur, überdiess auch noch das Wasserstoffsuperoxyd unter geeigneten Umständen das Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren vermag, wie diess geschieht bei der Einwirkung von HO_2 auf die gemischte Lösung eines Eisenoxydsalzes und des Kaliumeisencyanides unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Fällung von Berlinerblau, so schliesse ich aus allen diesen Thatsachen, dass das dritte Sauerstoffäquivälent des Eisenoxydes Θ sei und folglich auch, dass das selbst an eine Säure gebundene Eisenoxydul das Θ des Wasserstoffsuperoxydes in Θ umzukehren vermöge. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird nach meinem Dafürhalten auch noch dadurch bewiesen, dass die HO_2-haltige Guajaktinctur oder der HO_2-haltige Jodkaliumkleister durch kleinste Mengen gelösten Eisenvitrioles augenblicklich gebläut wird, wie auch das mittelst der Indigotinctur gebläute Wasser-

stoffsuperoxyd unter Mitwirkung der gleichen Salzlösung unverweilt sich entfärbt.

Vergleicht man nun die beschriebenen Wirkungen des Bleiessigs und der Eisenoxydulsalze mit denjenigen, welche unter gleichen Umständen die Blutkörperchen hervorbringen, so springt die Uebereinstimmung zwischen denselben von selbst in die Augen, und nachträglich will ich noch beifügen, dass meinen frühern Versuchen gemäss auch die Blutkörperchen ähnlich auf die HO_2-haltige Indigotinctur wie auf den HO_2-haltigen Jodkaliumkleister einwirken.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich die voranstehende Arbeit hauptsächlich in der Absicht veröffentliche, die Physiologen für einen Gegenstand zu interessiren, der meines Bedünkens ihnen von einiger Bedeutung sein muss und den ein blosser Chemiker ohne ihre Mitwirkung nicht viel weiter führen kann, schon aus dem einfachen Grunde, weil ihm die für derartige Forschungen nothwendigen physiologischen Kenntnisse fehlen, in welchem Falle zu sein ich aufrichtig bekennen will.

II.

Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Bor enthalten.

Von

E. Frankland.

(Journ. of the Chem. Soc. Vol. XV. Sept. 1862).

Die Substitution eines zusammengesetzten organischen Radikals für einen Elementarconstituenten in unorganischen Verbindungen hat sich als eins der fruchtbarsten und wichtigsten Felder moderner chemischer Untersuchungen erwiesen. Die Anwendung dieser Art von Substitution auf die unorganischen Metallverbindungen hat eine ganz neue und

ausgebreitete Familie organischer Substanzen ins Leben gerufen — die Organometallverbindungen — Körper, die man nie in der Natur angetroffen hat, die ausgezeichnet durch gut charakterisirte Verwandschaftskräfte und in einigen Fällen fähig sind, ihrerseits zahlreiche Substitutionen ähnlichen Charakters hervorzubringen.

Die Ausführung einer ähnlichen Substitution in gewissen unorganischen Phosphor- und Stickstoffverbindungen durch Hofmann hat nicht nur die Wissenschaft mit einem Heer neuer und interessanter Verbindungen bereichert, sondern auch unsere Kenntniss der organischen Basen bis zu einem Grade der Vollständigkeit gefördert, der von keiner anderen Klasse organischer Verbindungen erreicht wird. Versuche haben nicht gefehlt, um diese Reactionen auf die Sauerstoffverbindungen der Metalloide auszudehnen; und obwohl dieser Theil des Gebietes noch grössere Schwierigkeiten darbietet, so sind doch jene Versuche nicht selten von Erfolgen begleitet gewesen. So ist Stickstoffoxyd in Dinitroäthyl- und Dinitromethylsäure (dies. Journ. LXX, 70) verwandelt worden; Schwefelsäureanhydrid in Aethyldithion- und Methyltrithionsäure (Journ. of the Chem. Soc. vol. X, p. 55 und p. 243); und wasserfreie Kohlensäure in Propion- und Essigsäure (dies. Journ. LXXVIII, 123).

Die zuletzt erwähnte Reaction, welche die früher von Kolbe und mir (Ann. Ch. Pharm CI, 257) ausgesprochene Ansicht bestätigte, dass organische Verbindungen im Allgemeinen nichts Anderes sind, als Substitutionen dieser Art in Kohlenoxyd, Kohlensäure und möglicherweise in anderen unorganischen Kohlenstoffverbindungen, erregte natürlich den Wunsch, diese Untersuchung auf die Sauerstoffverbindungen von Bor und Silicium auszudehnen, von denen man gewöhnlich annimmt, dass sie gewisse wichtige Analogien mit *Kohlensäureanhydrid* besitzen. In dieser Absicht wurde borsaurer Aether der Wirkung von Zinkäthyl von Hrn. Duppa und mir unterworfen. Wir fanden, dass sämmtlicher Sauerstoff der Borsäure durch Aethyl ersetzt wurde und in einer kurzen Mittheilung (dies. Journ. LXXXVI, 127 u. LXXXVII, 224) beschrieben wir einige der Eigenschaften des so gebildeten merkwürdigen Körpers Boräthyl. Bei dem weite-

ren Studium dieser Substanz und der Ausdehnung der Untersuchung auf die homologe Methylverbindung habe ich leider die Mitwirkung meines Freundes und Arbeitsgenossen entbehren müssen, der mir bei Beginn der Untersuchung so schätzenswerthen Beistand geleistet hatte, der aber wider Willen gezwungen wurde, die weitere Verfolgung derselben aufzugeben.

Der erste Versuch, Sauerstoff durch Aethyl in wasserfreier Borsäure zu ersetzen, geschah, indem ich letztere in fein gepulvertem Zustande der Wirkung von Zinkäthyl bei verschiedenen Temperaturen aussetzte; aber es ergab sich, dass Zinkäthyl vollkommen machtlos war, die gewünschte Substitution hervorzubringen; eben so wenig bewirkte Wanklyn's Doppelverbindung von Natriummethyl und Zinkäthyl in der wasserfreien Säure die geringste Veränderung, obwohl sie damit mehrere Tage digerirt und erwärmt wurde. Es konnte kaum zweifelhaft sein, dass die Halsstarrigkeit des Anhydrids zum grossen Theil seiner gänzlichen Unlöslichkeit in der umgebenden Flüssigkeit zuzuschreiben war, und um es daher in günstigere Bedingungen für die Einwirkung des Organometallkörpers zu versetzen, wurde es in borsauren Aether verwandelt.

Der Aether wurde nach Rose's Verfahren durch Destillation eines innigen Gemisches von ätherschwefelsaurem Kali und getrocknetem Borax dargestellt. Die besten Verhältnisse waren 2 Th. Borax auf 3 Th. ätherschwefelsaures Kali; aber der Ertrag an Aether war sehr gering, indem der grösste Theil des Produkts aus Alkohol bestand. Die Entfernung des letzteren durch Rectification, wie sie Rose empfiehlt, involvirte den Verlust von viel Aether; ich versuchte daher Chlorcalcium zur Entfernung des Alkohols anzuwenden, eine Methode, die sehr gute Resultate gab, indem der Gehalt an reinem Aether mehr, als verdoppelt wurde.

Das Folgende giebt einen Umriss des schliesslich adoptirten Verfahrens: Ungefähr 3 Pfund des Gemisches von Borax und ätherschwefelsaurem Kali wurden in einen gewöhnlichen Papinianischen Topf gethan, der in ein Sandbad gestellt und so lange einer sehr allmählich steigenden

Temperatur ausgesetzt wurde, als flüchtige Producte übergingen. Das rohe Destillat, welches aus mehreren solchen Operationen erlangt war, wurde alsdann mit ungefähr ¼ seines Gewichtes von geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und geschüttelt, bis letzteres sich gelöst hatte. Die Flüssigkeit sonderte sich jetzt in 2 Schichten, eine untere, die eine alkoholische Lösung von Chlorcalcium, und eine obere, die fast allen borsauren Aether enthielt, der nur eine verhältnissmässig geringe Quantität Alkohol zurückhielt. Die obere Schicht wurde decantirt und der Destillation unterworfen. Sie begann bei ungefähr 85° C zu sieden, aber das Thermometer stieg bald auf 118° C; zwischen dieser Temperatur und 125° C ging der grösste Theil der zurückbleibenden Flüssigkeit über und wurde zur Untersuchung aufbewahrt. Es blieb in der Retorte eine dicke ölige Flüssigkeit zurück, welche aus Borsäure verbunden mit einem geringeren Antheil Aethyloxyd zu bestehen schien.

Beim Zusatz von Zinkäthyl zu dem so bereiteten borsauren Aether trat allmählich eine ziemliche Temperaturerhöhung ein, während sich zu gleicher Zeit ein sehr durchdringender und eigenthümlicher Geruch entwickelte, der offenbar dem Dampfe irgend eines flüchtigen Körpers zukam, welcher nicht selten sich entzündete, wenn der Kork von der Flasche entfernt wurde, in welcher die Reaction Statt fand. Einige vorläufige Versuche zeigten, dass dieser flüchtige Körper unverändert aus der Mischung abdestillirt werden konnte, und dass er mit Wasser weder mischbar war, noch von demselben zersetzt werden konnte. Er entzündete sich freiwillig und die schöne grüne Flamme mit der er verbrannte, bewies, dass Bor einer seiner Bestandtheile war.

Um diesen Körper in hinreichender Menge darzustellen, wurden mehrere Unzen borsauren Aethers in eine mit doppelt durchbohrtem Korke geschlossene Flasche gebracht. Durch eine von diesen Durchbohrungen ging ein Thermometer und durch die andere ein kurzes Glasrohr, von ¼ Zoll Durchmesser, oben und unten offen: die Thermometerkugel tauchte in den borsauren Aether. Successive wurden nun Quantitäten von reinem Zinkäthyl vermittelst einer

Pipette durch das kurze Glasrohr hinzugebracht, wobei i
die Temperaturerhöhung nach jedem Zusatz sich verm
dern ' liess, bevor ich eine neue Portion hinzufüg
Wenn ein weiterer Zusatz von Zinkäthyl nicht m
Temperaturerhöhung hervorbrachte, wurde die Re
tion als vollendet angesehen: aber dies Ende wurde ni
eher erreicht, als bis eine verhältnissmässig sehr gro
Quantität von Zinkäthyl zugefügt worden war.

Die Flüssigkeit in der Flasche wurde hierauf der Dest
lation in einem Oelbade unterworfen. Sie begann b
94° C zu destilliren und zwischen dieser Temperatur' u
140° C destillirte eine farblose Flüssigkeit über. D
Destillation hörte dann plötzlich auf und um secundäre Ze
setzungsproducte durch Anwendung einer grösseren Hit
zu vermeiden wurde die Operation abgebrochen.

Beim Erkalten erstarrten die in der Flasche zurück
bleibenden Materien zu einer Masse grosser Krystalle v
Zinkäthylat und Zinkäthyl. Bei der Rectification bega
das Destillat bei 70° C zu sieden, aber das Thermomet
stieg bald bis 95° C, bei welcher Temperatur die letzten
der Flüssigkeit übergingen und besonders aufgefangen wu
den. Diess so gesammelte Product zeigte bei nochmalig
Destillation einen constanten Siedepunkt.

Die Verbrennung dieser Flüssigkeit und der zurück
bleibenden Borverbindungen, die in diesem Aufsatze b
schrieben werden, mit Kupferoxyd verursachte einige Schwi
rigkeiten, die theils auf Rechnung der Flüchtigkeit der Bo
säure in den Wasserdämpfen kommen, theils der Neigun
dieser Säure zuzuschreiben sind, beim Schmelzen Partike
chen von Kohle einzuhüllen und ihre Oxydation zu verhi
dern. Glücklicherweise waren die Irrthümer, die sich
einschlichen, nicht gross genug, um irgend einen Zweif
über die Richtigkeit der analytischen Resultate zu errege
obgleich in vielen Fällen das zuviel an Wasserstoff und
wenig an Kohlenstoff mehr als gewöhnlich waren. Um de
Gehalt an Bor in der, wie oben beschrieben, erlangten Flü
sigkeit zu bestimmen, wurde der Vortheil benutzt, den d
vollständige Zersetzung der Verbindung beim Erhitzen a
100° C mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzen

Röhren darbot. Der ganze Borgehalt wurde in dieser Weise in Borsäure verwandelt; aber die letztere konnte nicht durch directe Verdunstung der salpetersauren Lösung bestimmt werden, indem der Verlust an Borsäure in diesem Falle gegen 15—20 p.C. beträgt. Keine von den bekannten Methoden, diese Säure zu bestimmen schien in dem gegenwärtigen Falle anwendbar und es musste also eine neue Methode aufgesucht werden. Nachdem verschiedene Methoden mit nur zweifelhaftem Erfolg versucht worden waren, wurde gefunden, dass die Verdunstung einer sauren Lösung von Borsäure mit einem bekannten Gewicht überschüssiger Magnesia und nachheriges Erhitzen einen Process darbot, der, obwohl weit entfernt von absoluter Genauigkeit doch den Betrag an Bor für die vorliegende Borverbindung nicht über c. 0,2 p.C. vermindern konnte.

Die analytischen Zahlen stimmen mit der Formel

$$B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$$

wie folgende Tabelle zeigt:

	Berechnet.		Mittel der Analysen.
C_{12}	72	73,5	73,15
H_{15}	15	15,42	15,61
B	10,9	11,03	11,08
	97,9	100,00	99,84

Der neue Körper kann passend als Boräthyl bezeichnet werden. Er wird offenbar gebildet, indem 3 Atome Sauerstoff in Borsäure ersetzt werden durch 3 Atome Aethyl nach folgender Gleichung:

$$2.B\begin{cases}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases}+3.Zn_2\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}=2.B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}+6.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}O_2.$$

Borsaurer Aether. Zinkäthyl. Boräthyl. Zinkäthylat.

Das so gebildete Zinkäthylat vereinigt sich mit Zinkäthyl, um die krystallinische Verbindung zu bilden, auf die oben hingedeutet worden ist. Daher rührt es, dass ein ziemlich grosser Betrag an Zinkäthyl erforderlich ist, um die Reaction in ihrer Vollständigkeit hervorzubringen.

Boräthyl besitzt folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch; sein Dampf reizt die Schleimhäute heftig und verursacht reich-

liches Thränenfliessen. Sein specifisches Gewicht bei 23°
ist = 0,6961; es siedet bei 95° C. Eine Bestimmung d(
specif. Dichte seines Dampfes nach Gay-Lussac's M
thode lieferte die Zahl 3,4006, die sehr genau mit de
jenigen übereinstimmt, die nach der Voraussetzung berec
net ist, dass Boräthyl dem Volum nach wie Dreifach-Chlc
bor zusammengesetzt ist, wie sich aus folgender Berechnun
ergiebt:

1 Vol. Bordampf		0,75319
3 Vol. Aethyl		6,0117
4 Vol., condens. zu 2 Vol.	= 2:	6,76489
		3,38244

Die Dichte des Boräthyldampfes nimmt ziemlich zu
so wie die Temperatur dem Siedepunkt sich nähert; so gal
eine Bestimmung bei 132° gemacht, die Zahl 3,5979 und
eine zweite bei 101,6° die Zahl 3,757. Boräthyl ist unlöslicl
in Wasser und wird von demselben bei verlängerter Berüh
rung sehr langsam zersetzt. Jod hat, selbst bei 100° (
kaum eine Einwirkung auf dasselbe. Es schwimmt auf con
centrirter Salpetersäure einige Minuten ohne Veränderung
aber plötzlich findet eine heftige Reaction statt, und Krystall
von Borsäure scheiden sich ab.

Wenn Boräthyldampf in Berührung mit Luft kommt
bringt es schwach bläulich weisse Nebel hervor, welche, wi
man im Dunkeln sieht, von einer züngelnden blauen Flamm
ausgehen. Die Flüssigkeit entzündet sich in der Luft von
selbst, indem sie mit einer schön grünen und etwas russi
gen Flamme verbrennt. In Berührung mit reinem Sauer
stoff explodirt sie. Von der Luft abgeschlossen ist das Bor
äthyl ein ganz stabiler Körper, eine Quantität davon, di
in einer zugeschmolzenen Röhre 2 Jahre lang aufbewahr
worden war, zeigte bei der Prüfung keine Spur einer Aen
derung.

Wenn Boräthyl bei 99° C mit starker Salzsäure über
Quecksilber erwärmt wird, so wird eine ziemliche Quanti
tät Aethylhydrür entwickelt; die Reaction ist folgende:

$$B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases} + HCl = B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\Cl\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$$

Mit Wasser auf 99° C. mehrere Stunden erwärmt, :heint es auch eine analoge Zersetzung, obwohl mit äusser- er Langsamkeit, zu erleiden; selbst mit Salzsäure ist die Virkung so langsam, dass es mir nicht gelang, eine hin- ichendende Quantität Borchlorodiäthyl darzustellen, um ine Eigenschaften zu untersuchen. In der Kälte hat eine arke Lösung von Fluorwasserstoff keine Einwirkung auf oräthyl, und ebenso erleidet es kaum eine Veränderung, enn es 4 Stunden lang mit concentrirter Schwefelsäure ei 99° C. oder 14 Tage lang mit Natrium in einer zuge- :hmolzenen Röhre mässig erwärmt wird.

Boräthyl-Ammoniak.

Wenn man einige Tropfen Boräthyl in ein trocknes udiometer, das mit Quecksilber gefüllt ist, hineinbringt, nd trocknes Ammoniakgas in die nämliche Röhre treten isst, so erzeugt jede Gasblase einen ähnlichen Stoss, wie r entsteht, wenn eine Blase von Wassergas in kaltem Vasser condensirt wird. Eine grosse Quantität Ammoniak rird so von Boräthyl mit ausserordentlicher Energie absor- irt. Um die so gebildete Verbindung in grösserer Menge arzustellen, wurden einige Grammen Boräthyl in eine leine Flasche gebracht, die mit Eis umgeben und mit Stickstoff angefüllt war. Ein Strom trocknen Ammoniak- ;ases wurde nun so lange in die Flasche geleitet, als es bsorbirt wurde; schliesslich wurde das so gewonnene Pro- luct erwärmt, um das überschüssige Ammoniak zu vertrei- en, und dann im Vacuo über Schwefelsäure 24 Stunden ang stehen gelassen. Es krystallisirte nicht und konnte, usser im Vacuo, ohne Zersetzung nicht destillirt werden. Der Analyse unterworfen lieferte es 61,43 p.C. Kohlenstoff ind 15,43 p.C. Wasserstoff. Die Formel $NH_3B(C_4H_5)_3$ er- ordert 62,66 p.C. Kohlenstoff und 15,66 Wasserstoff. Die ;eringe aber während der nothwendigen Manipulationen invermeidliche Oxydation des Boräthyls erklärt hinreichend vesshalb die Analysen zu wenig Kohlenstoff und Wasser- toff nachweisen. Die Untersuchung der entsprechenden rystallinischen Methylverbindung, die später beschrieben vird, lässt keinen Zweifel übrig, dass die oben gegebene

Formel die Zusammensetzung des Boräthyl-Ammonial ausdrückt.

Boräthyl-Ammoniak ist eine etwas ölige Flüssigke die aromatischen Geruch und alkalische Reaction besit: Kohlensäure hat keine Einwirkung darauf, selbst bei G genwart von Wasser, aber andere Säuren zersetzen augenblicklich und machen Boräthyl frei. Wenn es ein gemessenen Quantität atmosphärischer Luft ausgesetzt wi wird selbst nach Verlauf einiger Stunden kaum eine irge wahrnehmbare Quantität Sauerstoff absorbirt.

Bordioxäthyl.

Lässt man Boräthyl in einer Flasche sich allmähli zuerst in trockner Luft und dann in trocknem Sauerst oxydiren, so bildet es eine farblose Flüssigkeit, welche b 125° C. siedet, aber unter atmosphärischem Druck nic ohne theilweise Zersetzung destillirt werden kann.

Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet dieses Ox dationsproduct ohne Rückstand in einem Strom von troc ner Kohlensäure. Es kann im Vacuo ohne Zersetzu destillirt werden, und ein so gereinigter Antheil lieferte b der Analyse Resultate, die mit der Formel $B(C_4H_5)_3($ übereinstimmen.

Ich betrachte diese Flüssigkeit als eine Verbindu von Aethyloxyd mit einem Körper von der Formel

$$B\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right.,$$

welcher ein Derivat der Borsäure ist, entstanden dur Substitution von 1 Aeq. Aethyl für 1 Aeq. Sauerstoff. F diesen Körper scheint der Name Bordioxäthyl geeign während seine Aethylverbindung zweckmässig als Bordio äthyldiäthylat bezeichnet werden kann. Die Formel fü die letztere wird daher sein:

$$B\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } B\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5O_2. \\ C_4H_5O_2 \end{matrix}\right.$$

Die Bildung von Bordioxäthyldiäthylat aus Boräthy kann so dargestellt werden:

$$B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases} + O_4 = B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases}.$$

Diese Ansicht über die Constitution und Art der Bildung des oxydirten Products wird unterstützt durch sein Verhalten zu Wasser; denn wenn man Bordioxäthyldiäthylat in Berührung mit Wasser lässt, so wird es augenblicklich zersetzt, indem sich Alkohol und Bordioxäthyldihydrat bildet nach der folgenden Gleichung:

$$B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases} + 2.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = B\begin{cases}C_4H_5\\HO_2\\HO_2\end{cases} + 2.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Bordioxäthyldihydrat kann in reinem Zustande bequem dargestellt werden, wenn man seine wässrige Lösung mit Aether schüttelt, welcher die Borverbindung auflöst. Die ätherische Lösung muss hierauf decantirt werden, und nach der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strom von Kohlensäure bleibt die neue Verbindung als eine weisse und sehr flüchtige Krystallmasse zurück. Diese letztere wurde bei mässiger Wärme in einem Strom trockner Kohlensäure sublimirt und in gewogenen Röhren zur Analyse condensirt.

Bordioxäthyldihydrat ist ein farbloser, flüchtiger, krystallinischer Körper, sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es besitzt einen angenehm ätherischen Geruch und einen sehr intensiv süssen Geschmack. Der Luft ausgesetzt, verdunstet es bei gewöhnlicher Temperatur, indem es gleichzeitig theilweise Zersetzung erleidet und stets einen geringen Rückstand von Borsäure hinterlässt. Es kann ohne Veränderung bei ungefähr 40° C. in einem Strom trockner Kohlensäure sublimirt werden und verdichtet sich alsdann in prächtigen Krystalltafeln, die dem Naphtalin ähneln. Es schmilzt bei mässiger Wärme und siedet bei höherer Temperatur mit theilweiser Zersetzung. Sein Dampf schmeckt intensiv süss. Bordioxäthyl kann als Anhydrid einer zweibasischen Säure betrachtet werden: das Bordioxäthyldiäthylat würde alsdann der Aether dieser Säure sein, wie der flüchtige eben beschriebene Körper das Hydrat der Säure selbst vorstellen würde. Dieses letztere

röthet in der That blaues Lakmuspapier, aber in and‹
Beziehungen sind seine sauren Eigenschaften sehr verh
und ich bin nicht im Stande gewesen, damit bestim
Salze zu bilden. Es besitzt daher kaum einen starken
spruch auf einen Platz unter den Säuren.

Veranlasst durch die Erwägung, dass Boräthyl d
die Substution des Aethyl in Zinkäthyl für Sauerstof
Borsäure gebildet wird, drückten Duppa und ich die
action in folgender Weise aus:

$$2\left[B\begin{Bmatrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{Bmatrix}\right]+3\left(Zn_2\begin{Bmatrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{Bmatrix}\right)=2.B\begin{Bmatrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{Bmatrix}+6.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\Big\}O_2$$

Borsaurer Aether. Zinkäthyl. Boräthyl. Zinkäthylat

Eine andere aber weniger wahrscheinliche Ansicht ü
die Verwandlung hat Kekulé (Lehrbuch der organ. Ch
p. 489) gemacht, aber es ist früher erörtert (dies. Jo
LXXXVII, 224), dass für sie keine entscheidenden Bew
aufzubringen sind.

Bormethyl.

Wenn man eine concentrirte ätherische Lösung
Zinkmethyl zu borsaurem Aether setzt, so bemerkt
eine Temperaturerhöhung von 8—10° C., während sich gle
zeitig ein sehr stechender Geruch entwickelt. Dieser
ruch ist, obwohl er mit dem von Boräthyl Aehnlich
hat, doch weit kräftiger und wirkt auch reizender auf
Schleimhäute ein. Man beobachtet ein langsames Her
brechen von selbstentzündlichem Gas, welches mit e
glänzend grünen Flamme brennt, und diese Gasentwickel
wird stärker durch die Wärme der Hand an der Flas
Vorläufige Versuche ergaben, dass das Gas fast unlö
in Wasser, aber fast vollständig löslich in Alkohol war
dem der ungelöst bleibende Rückstand sich als Grube
erwies, welches von der Einwirkung des Alkohols auf
ren von Zinkmethyldampf, womit das Gas verunreinigt
herstammt. Das Gas wurde durch eine Kältemischung
Eis und Salz nicht verdichtet. Es wurde mit Ausna
weniger Procente Grubengas augenblicklich von wässri
Ammoniak gelöst, welches das Gas unverändert beim

tralisiren mit einer Säure wieder abgab. Concentrirte Schwefelsäure war ohne Einwirkung auf das Gas. Diese Daten führten zu folgender Methode, das Gas in reinem Zustande zu sammeln. Ungefähr 2 Unzen borsauren Aethers wurden in einer kleinen Flasche mit etwas mehr als seinem eignen Volum einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl von solcher Stärke vermischt, dass sie in hohem Grade selbstentzündlich war. Die Flasche wurde lose verkorkt in eiskaltes Wasser gestellt und eine Reihe von Stunden stehen gelassen, bis die Reaction vollendet war: hierauf wurde sie mit einer gebogenen Röhre verbunden, welche durch einen Kork ging und bestimmt war, das Gas in eine zweite Flasche zu führen, welche in einer Kältemischung aus Eis und Salz stand; aus dieser Flasche ging das Gas in eine dritte, welche ungefähr ½ Unze starke Ammoniaklösung enthielt. Die Luft im ganzen Apparat wurde nun durch Stickstoff verdrängt, und die Flasche, welche den borsauren Aether und das Zinkmethyl enthielt, aus dem eiskalten Wasser entfernt. Unmittelbar darauf begann eine langsame Gasentwickelung und dieser wurde die angemessene Geschwindigkeit dadurch gegeben, dass die Entwickelungsflasche in kaltes Wasser getaucht wurde, welches sehr allmählich erwärmt wurde. Während das Gas durch die Kältemischung ging, verlor es fast seinen ganzen Gehalt an Aether- und Zinkmethyldampf, womit es verunreinigt war, und als es die Ammoniaklösung erreichte, wurde die Borverbindung augenblicklich absorbirt, während andere Gase, wenn gegenwärtig, durch das Ammoniak frei durchgingen und in die Atmosphäre entwichen. Die Ammoniaklösung wurde bald mit einer Schicht einer leichteren Flüssigkeit bedeckt, welche an Quantität zunahm, bis der Gasstrom aufhörte. Die Ammoniakflasche wurde jetzt von den übrigen Theilen des Apparats gelöst und für die nächste Operation aufbewahrt. Der Rückstand in der Entwickelungsflasche erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Es blieb jetzt nur noch übrig, die gasige Borverbindung aus ihrer Verbindung mit Ammoniak zu befreien. Zu diesem Zwecke wurde die Ammoniakflasche mit einer

Trichterröhre, die unter der Oberfläche der Flüssigke endigte, und mit einer Gasentwickelungsröhre, welche z einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapp rat führte, versehen, das andere Ende des Apparats stan mit einem Quecksilbergasometer in Verbindung. Um b der Austreibung des selbstentzündlichen Gases aus sein Ammoniakverbindung Explosionen zu vermeiden, wurd sämmtliche lufterfüllten Theile des Apparats mit Stickst angefüllt. Nach diesen Vorbereitungen wurde verdünn Schwefelsäure allmählich durch den Trichter unter häufige Umschütteln des Flascheninhaltes zugegossen. Nachde der Ueberschuss an Ammoniak abgesättigt worden wa entwickelte sich reichlich Gas und der zeitweilige Zusa weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure durch die Tric terröhre diente dazu, einen beständigen Gasstrom zu unte halten. Als das aus dem Quecksilbergasometer entweichen Gas durch seine vollkommene Lösung in Ammoniak d Abwesenheit jeglichen Stickstoffs im Apparat auswies, wurd die Mündungsröhre des Gasometers geschlossen und das G in hinreichender Menge für die folgenden Experimente g sammelt.

Die folgenden Bestimmungen sammt der Analyse sein Ammoniakverbindung beweisen, dass diess Gas Bormeth und dass folgendes seine Formel ist:

$$B\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3.\\C_2H_3\end{cases}$$

Eine unbestimmte Quantität des Gases wurde vorsichtig über glühendes Kupferoxyd geleitet, die Kohlensäur und das Wasser gesammelt und gewogen. 0,5875 Grm Kohlensäure und 0,3664 Grm. Wasser wurden erhalten. Di Zahlen geben eine atomistische Relation von Kohlenstoff z Wasserstoff = 2 : 3.

Eine specifische Gewichtsbestimmung des Gases ga die Zahl 1,9108, genau stimmend mit dem berechneten spe cifischen Gewicht des Bormethyl, welches 1 Vol. Bordamp und 3 Vol. Methyldampf enthält, welche 4 Vol. zu 2 Vol condensirt sind.

1 Vol. Bordampf	0,75319
3 Vol. Methyl	3,10956
	3,86275

$$\frac{3{,}86275}{2} = 1{,}93137.$$

Bormethyl wird aus borsaurem Aether und Zinkmethyl nach folgender Reaction gebildet:

$$2.B\begin{cases}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases} + 2.Zn_2\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\end{cases} = 2.B\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases} + 6.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}O_2.$$

Borsaurer Aether. Zinkmethyl. Bormethyl. Zinkäthylat.

Bie Bildung von Bormethyl unter diesen Umständen beweist, dass die correspondirende Aethylverbindung nicht durch Elimination des sämmtlichen Sauerstoffs aus borsaurem Aether, sondern durch wirkliche Substitution von 3 At. Aethyl für die 3 At. Sauerstoff der Borsäure gebildet wird — eine Art der Substitution, die vollkommen mit der Bildungsweise zahlreicher organischer Verbindungen übereinstimmt.

Bormethyl ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, durchsichtiges Gas, das einen eigenthümlichen und unerträglichen stechenden Geruch besitzt, die Schleimhäute reizt und reichliches Thränen der Augen bewirkt. Seine specifische Dichte ist 1,93137. Es bleibt gasig, wenn es einer Kälte von —16° C. ausgesetzt wird, aber bei 10° C. unter einem Druck von 3 Atmosphären, wird es zu einer farblosen, durchsichtigen und sehr beweglichen Flüssigkeit condensirt. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. In Berührung mit atmosphärischer Luft fängt es von selbst Feuer und verbrennt mit einer glänzenden grünen Flamme, die bei beträchtlichem Umfange der Flamme sehr russig ist. Wenn das Gas durch eine Röhre von $\frac{1}{10}$ Zoll Durchmesser in die Luft geht, ist der Betrag an Rauch überraschend gross: 2 oder 3 Cub.-Z. Gas, in dieser Weise verbraucht, füllten die Luft eines geräumigen Zimmers mit grossen Kometähnlichen Streifen von kohlenstoffhaltiger Substanz an. Diese wunderbare Erscheinung rührt wahrscheinlich, wenigstens theilweise, von der Bildung eines oberflächlichen Ueberzugs von Borsäure her, welcher die Kohletheilchen

einhüllt und ihre Verbrennung verhindert. Plötzlich n
atmosphärischer Luft oder Sauerstoff gemischt explod
Bormethyl mit grosser Heftigkeit. In Berührung mit atn
sphärischer Luft zeigt sowohl Bormethyl als auch d
Dampf von Boräthyl zwei verschiedene Arten von freiwil
ger Verbrennung wie früher angeführt ist (s. dies. Jou
LXXXVII, 225). Es findet beim langsamen Ausström
und Brennen mit blauer Flamme nur theilweise Oxydati
statt, und unter den so gebildeten Producten findet si
Bormethyl und Boräthyl mit dem ihnen eigenen stechend
Geruch. Wenn andererseits diese Körper schneller in d
Luft strömen, geht die züngelnde blaue und fast kal
Flamme in die grüne und heisse, die oben erwähnt is
über. Ich habe die Spectra der 2 verschieden gefärbte
Flammen der nämlichen Verbindung nicht untersucht, ab
sie werden ohne Zweifel ein verschiedenes Aussehen da
bieten, indem sie so ein neues Beispiel von der Abhängi
keit der Spectra von der Temperatur darbieten — ei
Erscheinung, worauf Dr. Tyndall und ich vor Kurz
in Bezug auf Lithium (dies. Journ. LXXXVI, 255) au
merksam gemacht haben.

Concentrirte Schwefelsäure hat keine Einwirkung a
Bormethyl; mit Jodwasserstoffgas gemischt, erleidet es kei
Veränderung; aber andererseits wird es leicht von Lösu
gen der fixen Alkalien und des Ammoniaks absorbir
Wenn ein Strom des Gases vermischt mit seinem halbe
Volumen Grubengas durch eine Schicht starker Ammonia
lösung von nur ½ Zoll Tiefe streicht, so entgeht nicht ei
Spur von Bormethyl der Absorption.

Bormethyl-Ammoniak.

Bormethyl-Ammoniak, $(NH_3 + B(C_2H_3)_3$, dessen Da
stellung früher erwähnt ist (dies. Journ. LXXXVII, 22
scheidet sich aus seiner ätherischen Lösung in prächtig
dendritischen Krystallen aus, welche der Luft ausgeset
schnell ohne Rückstand sich verflüchtigen. Sie besitz
einen kaustischen und bitteren Geschmack und einen se
eigenthümlichen Geruch, indem sowohl der Geruch v
Bormethyl als auch der von Ammoniak erkannt werd

kann. Schmelzpunkt 56° C., Siedepunkt ungefähr 110° C. In einem Luft- oder besser Kohlensäurestrom sublimirt es bei sehr mässiger Wärme und verdichtet sich zu prächtigen baumartigen Krystallen. Bestimmungen der specifischen Dichte seines Dampfes bei 3 verschiedenen Temperaturen gaben die Zahlen 1,251, 1,258 und 1,250, welche anzeigen, dass der Dampf von Bormethyl-Ammoniak aus gleichen Volumen Bormethyl und Ammoniak, ohne Condensation vereinigt, besteht.

1 Vol. Bormethyl	1,93137
1 Vol. Ammoniak	0,5873

$$\frac{2,51867}{2} = 1,25933.$$

Es ist also die Formel von Bormethyl Ammoniak eine 4 Volumenformel (H_2O_2 = 2 Vol.) ein Condensationszustand, der gewöhnlich als abnorm angesehen wird, und der, wenn er auftritt, allgemein durch die Annahme einer Zersetzung des Körpers im Augenblick der Verwandlung in Dampf erklärt wird. Der Beweis der Trennung oder Integrität der Dampfmoleküle von Bormethyl-Ammoniak würde in Verbindung mit jenen sogenannten anomalen Dampfdichten interessant sein, aber ich bedaure die Unmöglichkeit, irgend eine entscheidende Lösung dieses Problems darzubieten. Die zu überwindende Schwierigkeit ist die, ein Reagens zu finden, welches Bormethyl-Ammoniak bei höheren Temperaturen nicht zersetzt, sondern aus einer Mischung von Ammoniak mit Bormethyl, bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt von Bormethyl-Ammoniak nur das Ammoniak absorbiren würde. Chlorcalcium zersetzt Bormethyl-Ammoniak nicht, sondern, obwohl es bei gewöhnlicher Temperatur leicht Ammoniak absorbirt, lässt es bei 110° sämmtliches Ammoniak entweichen. Chlorzink zersetzt Bormethyl-Ammoniak noch bevor das letztere flüchtig wird. Das nämliche gilt von allen starken Säuren, wesshalb dieselben nicht anwendbar sind, während trockne Borsäure Ammoniak selbst bei gewöhnlichen Temperaturen nicht absorbirt. Die noch am besten zu dieser Reaction geeignete Substanz war trocknes und frisch geschmolzenes Kupferchlorid. Das Salz zersetzt Bormethyl-Ammoniak nicht

unter dem Siedepunkt des letzteren, während es bei eine Temperatur von 160° C. leicht Ammoniak absorbirt un zurückhält. Ich will nun die Art und Weise beschreibe in der ein Versuch mit dieser Substanz ausgeführt wurd sowie die Resultate, welche gewonnen wurden. Eine Quar tität von Bormethyl-Ammoniak wurde in eine graduirte m Quecksilber gefüllte Röhre gebracht und letztere in ein mit Quecksilber gefüllte Wanne getaucht. Das Ganz wurde nun in ein Oelbad gesetzt und erwärmt, bis die Bo verbindung dampfförmig geworden war, deren Volumen b bekannter Temperatur und Druck notirt wurde. Nach de Erkalten des Apparats wurde ein Stück Kupferchlorid i die Röhre aufsteigen gelassen und das Ganze wieder e wärmt. Die Borverbindung schmolz bald und hüllte da Stückchen Kupferchlorid ein: sowie die Temperatur sic dem Siedepunkt des Bormethyl-Ammoniak näherte, s siedete letzteres langsam von dem Kupferchlorid ab un das Volumen des Dampfes war das nämliche, wie bei de vorigen Versuch. Das Quecksilber in der Röhre blie 2—3 Minuten ruhig stehen; darauf stieg es aber allmählic in die Höhe, und die Contraction des Dampfvolumen setzte sich fort, bis es genau auf die Hälfte reducirt wa wie folgende Zahlen zeigen:

Corrigirtes Dampfvolumen vor der Behandlung mit Kupferchlorid	35,67 C.
Ditto nach der Behandlung mit Kupferchlorid	17,85 „

Durch Behandlung mit Kupferchlorid wurden 100 Vo Dampf auf 50,04 Vol. reducirt und der Rückstand bestan aus reinem Bormethylgas. Es ist klar, dass diese Ab sorption entweder von der Zersetzung des Bormethyl-Am moniaks durch Kupferchlorid bei höherer Temperatur ode von der Zersetzung der Borverbindung in gleiche Volumina Bormethyl und Ammoniak durch Hitze herrühren kann wobei das letztere dann durch Kupferchlorid absorbir wird. Unglücklicherweise ist das Resultat des Experiment nicht entscheidend genug weder für die Annahme der eine noch der anderen von diesen Hypothesen, obgleich die Bil dung des Dampfes und seine zeitweilige Existenz in Be rührung mit Kupferchlorid mehr für die erste als für di

zweite Ansicht spricht und so darauf hindeutet, dass der Dampf von Bormethyl-Ammoniak aus gleichen Volumen Ammoniak und Bormethyl, ohne Condensation vereinigt, besteht, ein Resultat, das sich mit der sehr allgemein beobachteten Regel in Uebereinstimmung befinden würde, dass wenn zwei Gase oder Dämpfe sich in gleichen Voluminibus vereinigen, das Volumen der Verbindung gleich ist dem seiner Constituenten.

Das Verhalten des Bormethyl-Ammoniaks zu Sauerstoff, zu den Alkalien und alkalischen Erden ist früher (a. a. O. p. 226) angegeben.

Phosphorwasserstoff (PH_3) hat keine Einwirkung auf Bormethyl. Eine Mischung gleicher Volumina beider Gase ist selbstentzündlich und brennt mit einer gelblichweissen Flamme, in welcher das charakteristische Grün, das dem verbrennenden Bormethyl angehört, nicht mehr wahrzunehmen ist.

Die grosse Schwierigkeit, um nicht zu sagen Gefahr, welche mit der allmählichen Oxydation beträchtlicher Quantitäten eines gasigen und selbstentzündlichen Körpers, wie Bormethyl, verknüpft ist, hat mich abgehalten, diese Verbindung in ihren Oxydationsproducten zu studiren, wie es beim Boräthyl geschah. Mit einer allmählichen gesteigerten Quantität Sauerstoff behandelt scheint sich indessen Bormethyl wie Boräthyl zu verhalten, und die gebildeten Verbindungen sind wahrscheinlich homolog mit Bordioxäthyl-Diäthylat und Dihydrat.

Zum Schluss kann es kaum zweifelhaft sein, dass die Wirkung von borsaurem Aether auf die Zinkverbindungen der übrigen Alkoholradicale die Homologen der hier beschriebenen Körper hervorbringen würde. Es kann noch bemerkt werden, dass die Existenz von Körpern wie Bordioxäthyl, in welchem $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs im Borsäureanhydrid durch Aethyl ersetzt ist, jede vermuthete Analogie zwischen Kohlensäure und Borsäure aufhebt, während sie beweist, dass die Zusammensetzung der letzteren durch die Formel BO_3 oder irgend ein Multiplum derselben ausgedrückt wird. Gegenwärtig beschäftige ich mich mit dem Studium

der Wirkung von Zinkäthyl und Natriumäthyl auf d
Aether von Kieselsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Essi
säure.

III.

Ueber die Hydrüre der Alkoholradical welche in den Destillationsproducten der Kannelkohle sich finden.

Die bei der trocknen Destillation der Kohle entstehe
den leichten Oele finden jetzt so ausgedehnte Anwendung
Künsten und Gewerben, dass man mit dem von den Leuch
gasfabriken gelieferten Material nicht mehr ausreicht, so
dern direct zu diesem Zweck Kohlen destillirt. Diess g
schieht z. B. in Gorton bei Manchester mit der Wiga
Kannelkohle in Retorten, deren obere Theile so kühl a
möglich gehalten werden. Ein solches von J. Barro
geliefertes Oel ist es, welches C. Schorlemmer auf sein
Gehalt an Hydrüren der Alkoholradicale untersucht h
(*Journ. Chem. Soc. XV*, *p.* 419).

Das rohe Oel, welches einen Geruch nach Ammoniur
basen hat, verliert denselben durch Behandlung mit ve
dünnter Schwefelsäure und bekommt dann den knoblauc
ähnlichen nach den höheren C_nH_n.

Bei der Destillation desselben geht ein kleiner The
schon unter 20° C., ein beträchtlicher zwischen 35 u
45° C., viel weniger zwischen 45 und 65° über, und jensei
65° destilliren ungefähr gleiche Theile für jede 5° Steig
rung der Temperatur. Inzwischen ist es nicht möglic
durch fractionirte Destillationen ein Product von constante
Siedepunkt zu gewinnen.

Concentrirte Salpetersäure wirkt äusserst heftig a
das Oel, oft bis zur Entzündung; kühlt man dabei, so wir
ein Theil des Oels gar nicht angegriffen, ein anderer liefe
Nitroverbindungen. Der Verf. hat sich zunächst mit de

ersteren Kohlenwasserstoffen beschäftigt, welche in dem unter 120° C. siedenden rohen Oel enthalten sind. Zur Abscheidung derselben schlug der Verf. folgenden Weg ein.

Das rohe Oel wurde mit einem gleichen Volum käuflicher Schwefelsäure geschüttelt und ein Paar Tage stehen gelassen, das Obenaufschwimmende abgezogen, mit Wasser gewaschen und destillirt. Das Destillat wurde nach G. Williams Methode durch wiederholtes Schütteln mit concentrirter Salpetersäure von Benzol und Toluol befreit und der unangegriffene Theil über Kali getrocknet und über Natrium mehrmals rectificirt. Dieses Rectificat gab bei fractionirter Destillation folgende Verbindungen:

Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$ mit dem Siedepunkt 39—40° C.
Caproylwasserstoff $C_{12}H_{14}$ mit dem „ 68—70° „
Oenanthylwasserstoff $C_{14}H_{16}$ mit dem „ 98—99° „
Caprylwasserstoff $C_{16}H_{18}$ mit dem „ 119—120° C.

Dass diese Kohlenwasserstoffe die Hydrüre der Alkoholradicale seien, beweisst ihre Umwandlung durch Chlor in die betreffenden Chloride.

Der *Amylwasserstoff* ist eine dünne leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, ähnlich dem des Chloroforms. Spec. Gew. 0,636 bei + 17° C. Siedepunkt 39—40° C. Dampfdichte 2,497 (berechnet 2,493). Er brennt mit helleuchtender, nicht russender Flamme und hat die von Frankland beschriebenen Eigenschaften mit Ausnahme des höheren Siedepunkts; bei 30° konnte der Verf. kein stetiges Product erhalten.

Der *Caproylwasserstoff* (Hexylhydrür) ist ein leicht bewegliches Liquidum von schwachem angenehmen Geruch, welches mit leuchtender russiger Flamme brennt. Siedepunkt 68—70°. Spec. Gew. = 0,678 bei 15,5 C. Dampfdichte 2,98 (berechnet 2,98). Der von Williams (s. dies. Journ. LXXII, 176) Propyl genannte Körper ist ohne Zweifel Caproylwasserstoff, der auch von Cahours und Pelouze im amerikanischen Steinöl gefunden wurde (s. dies. Journ. LXXXVIII, p. 314).

Der *Oenanthylwasserstoff* ist dem vorigen sehr ähnlich in Consistenz, Geruch und Brennart. Siedepunkt 98—99° C.

Spec. Gew. = 0,709 bei 17,5°. Dampfdichte 3,49 (berecl net 3,46). Mit Chlorgas erhitzt er sich und entwicke Salzsäure. Die Producte zersetzen sich bei der Destillatio theilweis, ein grosser Theil aber geht unzersetzt über un aus diesem kann man die Verbindung $C_{14}H_{15}Cl$ gewinne Sie hat 150—152° Siedepunkt, ist farblos, angenehm ri chend, mit russender grüngesäumter Flamme brennend un von 0,891 spec. Gew. bei 19° C.

Erhitzt man das *Chloroenanthyl* mit einer weingeistige Lösung essigsauren Kalis bis 130° C. in zugeschmolzene Röhren, so findet vollständige Wechselzersetzung statt un bei Zusatz von Wasser scheidet sich *essigsaurer Oenanthy äther* als leichtes Oel von starkem Birnengeruch aus. Diese Aether liefert mit alkoholischer Kalilösung den *Oenanthy alkohol* von eigenthümlich gewürzhaftem Geruch.

Einige Chlorverbindungen von höherem Siedepunk und unzersetzt destillirbar bilden sich nebenher. Sie gabe mit Natrium einen Kohlenwasserstoff von 95—100° Sied punkt und dem Geruch und der Zusammensetzung d Oenanthylens $C_{14}H_{14}$.

Der *Caprylwasserstoff* (Octylhydrür) ähnelt in seine physikalischen Eigenschaften den beiden vorigen Kohle wasserstoffen. Siedepunkt 119—120°. Spec. Gew. = 0,71 bei 17,5°. Dampfdichte 3,98 (berechnet 3,95). Der vo Williams (s. dies. Journ. LXXII, 176) als Butyl beschrie bene Kohlenwasserstoff ist ohne Zweifel Caprylwasserstoff

Chlor wirkt auf Octylhydrür ähnlich wie auf Hexyl hydrür. Der ohne Zersetzung flüchtige Antheil des Pro ducts liefert bei fractionirter Destillation eine beträchtlich Menge einer Flüssigkeit von 170—172° C. Siedepunkt un der Zusammensetzung des *Caprylchlorürs* $C_{16}H_{17}Cl$. Diese hat einen schwachen Orangegeruch, 0,892 spec. Gew. be 18° C. und brennt mit russender grüngesäumter Flamm Es zersetzt sich mit essigsaurem Kali ebenso wie Oenan thylchlorür.

Auch hierbei bilden sich noch Chlorverbindungen vo höherem Siedepunkt, welche mit Natrium den von Boui beschriebenen blauen Körper geben. Durch wiederholt

Behandlung mit Natrium bei höherer Temperatur erhält man einen Kohlenwasserstoff vom Geruch und der Zusammensetzung des Caprylens $C_{16}H_{16}$, der jedoch nicht wie Bouis angiebt bei 125°, sondern zwischen 115 und 117° C. siedet und die Dampfdichte 4,17 (berechnet 3,88) besitzt.

Die Oele aus der Kannelkohle von höherem Siedepunkt als die hier beschriebenen enthalten ebenfalls Substanzen, welche durch die stärksten Säuren nicht angegriffen werden und der Verf. muthmasst, dass die sogenannten Paraffine höhere Glieder dieser Reihe sind.

IV.

Ueber die Bildung der Jodide der Alkoholradicale aus Boghead-Naphta.

Die Möglichkeit, von den zweibasischen Radicalen zu den einbasischen durch Hinzufügung von Wasserstoff zu einem Kohlenwasserstoff vermittelst einer Wasserstoffsäure zu gelangen, ist zuerst von Berthelot gezeigt worden. Die Reaction mit Jodwasserstoffsäure wird durch die Gleichung $C_nH_n + HJ = C_nH_{n+1}J$ dargestellt.

Diese Reaction hat Gr. Williams die besten Dienste geleistet, als er seine Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe fortsetzte, welche während der Destillation von Bogheadkohle gebildet werden (*Journ. of the Chem. Soc. XV, p.* 359).

Die ersten Experimente wurden gemacht, um Aufschluss zu erhalten, ob die Homologe von Benzol und von Grubengas durch Verdünnung die Wirkung der Wasserstoffsäuren auf die verhältnissmässig kleine Quantität des gegenwärtigen Kohlenwasserstoffes verhindern würden. Es schien, als wenn diess mit Salzsäure der Fall sein würde. Der Verf. ging darauf mit Erfolg auf rauchende Jodwasser-

stoffsäure von 1,8 bis 1,9 specifische Dichte zurück; e
weniger concentrirte Säure hat nur geringe Wirkung.

Der folgende Process schien die Jodide bequemer
irgend ein anderer bis jetzt versuchter zu liefern.]
Naphta von einem dem zu untersuchenden Kohlenwass
stoff entsprechenden Siedepunkt wurde in eine Flasche ı
3 bis 4 Fuss langem Halse gebracht. Nachdem ungef
das halbe Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure zugef
worden war, wurde die Mischung 2 oder 3 Stunden col
birt. Der Hals wurde hierauf abgeschlagen und durch ei
gebogene Röhre ersetzt, die mit einem Condensirungsap
rat verbunden war. Als jetzt eine gelinde Wärme an
wandt wurde, destillirten die nicht angegriffenen Kohl
wasserstoffe ab. Nachdem der flüchtigere Theil in die
Weise entfernt worden war, wurde die Destillation in ein
Strome Wasserdampf fortgesetzt, bis das Destillat in W
ser zu sinken begann. Die Vorlage wurde alsdann gewe
selt und das Product für sich gesammelt.

In dieser Weise vorgehend, hat der Verf. aus Boghe
Naphta die Jodide von Amyl, Oenanthyl, Capryl und]
largonyl gewonnen. Es ist daher offenbar, dass man a
Boghead-Naphta eine fast unbegrenzte Anzahl von Produc
gewinnen kann, von denen einige zu solchen organisch
Gruppen gehören, die bis jetzt noch fast gar nicht unt
sucht worden sind.

Da die Mengen der bis gegenwärtig dargestellten J
dide zu gering gewesen sind, um directe Analysen dav
anzustellen, war es nothwendig, eine Reaction anzuwend
vermittelst der man aus einer geringen Quantität von Jod
eine verhältnissmässig grosse Menge einer Substanz, d
leicht zu reinigen und zu analysiren ist, gewinnen kan
Hierzu schien nichts geeigneter, als die Ammoniakverbi
dungen, weil ein geringer Betrag von Basis schon eine reic
liche Quantität Platinsalz liefert.

In dieser Absicht wurden die Jodide in starken Röhr
mit überschüssigem in Alkohol gelöstem Ammoniack v
schlossen, und 12 Stunden lang auf 100° C erhitzt. Be
Oeffnen der Röhren blieb nach Uebersättigung der Flüss

keit mit Salzsäure eine geringe Quantität Oel unaufgelöst, welches sorgfältig entfernt wurde. Der lösliche Theil wurde dann fast zur Trockne verdampft, um den Alkohol und die Spuren von Kohlenwasserstoffen zu entfernen. Die Lösung, mit überschüssigem Kalihydrat destillirt, lieferte Ammoniak und eine ölige Basis. Bei Zusatz eines grossen Ueberschusses von Kalihydrat schied sich das Alkaloid fast vollständig ab; es wurde nach der Destillation in Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Platinchlorid behandelt. Die Stärke der Lösung wurde so regulirt, dass keine unmittelbare Fällung eintrat. Als das Schälchen, welches diese Mischung enthielt, mehre Stunden über Schwefelsäure stand, schied sich das Salz in der Regel in schönen Krystallen aus. In dieser Weise wurden die Platinsalze von Amylamin, Oenanthylamin, Caprylamin und Pelargylamin dargestellt. Die 1. und 4. dieser Basen sind ganz neu, und keine von ihnen ist zuvor aus einem Homologen von ölbildendem Gas dargestellt worden.

Platinsalz von Amylamin.

Amylen ist in der Boghead-Naphta in so geringer Quantität vorhanden, dass nur eine geringe Menge Jodamyl erhalten werden konnte. Man erkannte die salzsaure Verbindung sogleich an dem eigenthümlichen fettigen Aussehn; und das Platinsalz krystallisirte in schönen Blättchen, genau dem Salz ähnelnd, das der Verf. so oft Gelegenheit hatte, nach den gewöhnlichen Prozessen darzustellen. — Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2135 Grm. Platinsalz von Amylamin gaben 0,0715 Grm. Platin.

II. 0,2004 Grm. Platinsalz von Amylamin gaben 0,0682 Grm. Platin.

Oder in Procenten:

Experiment.		Mittel.	Theorie.
I.	II.		
33,48	34,13	33,76	33,76.

Platinsalz von Oenanthylamin.

Der Verf. hat bereits die Gegenwart von Oenanthy
in Boghead-Naphta nachgewiesen (Phil. Trans. 1858).]
Quantität von gebildetem Oenanthyljodid scheint sehr ger
zu sein, und es liess sich nur für *eine* Bestimmung hin
chendes Platinsalz gewinnen. Es bestand aus schön ora
gefärbten Blättchen.

0,1186 Grm. Platinsalz von Oenanthylamin gal
0,0366 Grm. Platin.

Experiment.	Theorie.
30,86	30,79

Platinsalz von Caprylamin.

Das Capryljodid scheint leichter, als die anderen
bildet zu werden. Die Krystalle des Platinsalzes der c
respondirenden Basis bestanden aus schön goldenen Bl
tern, von denen einige einen viertel Zoll Durchmesser h
ten. Sie waren löslich in Alkohol und Aether; das S
wurde daher mit ein wenig Wasser gewaschen und zwisch
Fliesspapier gepresst. Mehrere Grammen wurden mit Lei
tigkeit dargestellt.

Folgende Zahlen wurden bei der Analyse erhalten:

I. 0,324 Grm. Platinsalz von Caprylamin gaben 0,36
Grm. Kohlensäure und 0,1906 Grm. Wasser.

II. 0,2195 Grm. Platinsalz von Caprylamin gab
0,0645 Grm. Platin.

III. 0,2084 Grm. Platinsalz von Caprylamin gab
0,0614 Grm. Platin.

IV. 0,2028 Grm. Platinsalz von Caprylamin gab
0,0596 Grm. Platin.

V. 0,2066 Grm. Platinsalz von Caprylamin gal
0,0616 Grm. Platin.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.	Berechnun		
Kohlenstoff	28,73					28,73	C_{16}	96	2
Wasserstoff	6,17					6,17	H_{20}	20	
Stickstoff							N	14	
Chlor							Cl_3	106,5	3
Platin		29,38	29,46	29,39	29,81	29,51	Pt	99	2
								335,5	10

Die erste und vierte Analyse wurde mit derselben Probe ausgeführt; die zweite, dritte und fünfte jedesmal mit besonderen Proben.

Platinsalz von Pelargylamin.

Das Jodpelargyl wurde aus Boghead-Naphta in hinreichender Quantität erhalten, um das bis dahin unbekannte flüchtige Alkaloid Pelargylamin zu erhalten. Die Krystalle des Platinsalzes, obwohl von einem reichen Goldgelb, waren weniger schön, als die übrigen und sinterten beim Trocknen bei 100° C etwas zusammen. Sie wurden indessen nicht im Geringsten entfärbt. Die beigefügten Zahlen geben die Resultate der Analysen;

I. 0,3978 Grm. Platinsalz von Pelargylamin gaben 0,4474 Grm. Kohlensäure und 0,2304 Grm. Wasser.

II. 0,1184 Grm. Platinsalz von Pelargylamin gaben 0,0340 Grm. Platin.

III. 0,2132 Grm. Platinsalz von Pelargylamin gaben 0,0604 Grm. Platin.

IV. 0,2364 Grm. Platinsalz von Pelargylamin gaben 0,0678 Hrm. Platin.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.	Berechnet.		
Kohlenstoff	30,70				30,70	C_{18}	108	30,90
Wasserstoff	6,44				6,44	H_{22}	22	6,30
Stickstoff						N	14	4,01
Chlor						Cl_3	106,5	30,47
Platin		28,71	28,33	28,68	28,57	Pt	99	28,32
							349,5	100,00

Jede Platinbestimmung wurde mit einer besonderen Probe gemacht.

Es ist klar, dass mehrere der wirklichen Radicale jetzt dargestellt werden können, indem man auf die übrigen Jodide Natrium einwirken lässt.

V.
Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs.

Der chemische Prozess, vermöge dessen sich unter den bekannten Umständen das Senföl bildet, ist bisher noch so wenig klar und zweifellos gewesen, dass man selbst die Existenz von Bussy's myronsaurem Kali hie und da bestritt. Es haben daher H. Will und W. Körner (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 257) die Untersuchung darüber von Neuem aufgenommen und wesentlich mehr Licht über diesen merkwürdigen chemischen Prozess verbreitet.

Zur Darstellung des myronsauren Kali's verarbeiteten die Verf. mehre Centner schwarzen Senfsamens in kleinen Portionen von etwa 2 Pfd. auf einmal, um die Gewinnung des Salzes durch Metallgefässe (die bei Anwendung grösserer Mengen erforderlich gewesen sein würden) nicht zu gefährden. Der nicht entölte Samen wurde mit dem gleichen bis 1½fachen Gewicht 80—85procentigen Weingeistes eine Zeitlang gekocht, dann heiss abgepresst und dieselbe Operation nochmals wiederholt. Der rückständige Presskuchen erlitt eine erstmalige Digestion mit dem 3fachen Gewicht kalten Wassers während 12 Stunden, hierauf eine zweite mit dem 2fachen Gew. Wasser während 2 Stunden. Die wässrigen Flüssigkeiten dampfte man mit etwas aufgeschlämmten kohlensauren Baryt im Wasserbad schnell zur Syrupsdicke und kochte den Syrup mit 85procentigen Weingeist zweimal aus. Die weingeistigen Lösungen, welche man von einem in ihnen entstandenen gelblichen Niederschlag abfiltrirt, werden destillirt und der Rückstand in flachen Schalen der Krystallisation überlassen. Nach mehren Tagen scheiden sich nadelförmige Krystalle des myronsauren Kalis aus, die durch Anrühren mit 75procentigem Weingeist, Abpressen und öfteres Umkrystallisiren aus 84—90procentigem Alkohol schliesslich farblos erhalten werden können. Die Mutterlaugen davon verarbeitet man am besten auf Cyanallyl (s. u.).

Das *myronsaure Kali* bildet aus Wasser durchsichtige glasglänzende kurze Prismen, aus Weingeist kleine seidenglänzende wawellitartig gruppirte Nadeln, geruchlos, von kühlend bitterm Geschmack, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem, fast nicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral und sind inactiv in polarisirtem Licht.

Die Krystalle des Salzes sind wasserfrei und bestehen aus $C_{20}H_{18}NKS_4O_{20}$ diese Formel zerlegt sich in

$$\underset{\text{Senföl}}{C_8H_5NS_2} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{14}} + \underset{\text{Kalibisulfat}}{(\dot{K}\dot{H})S_2O_6},$$

welche drei Producte sehr leicht aus dem Salze zu gewinnen sind.

Durch Zersetzung mit Weinsäure lässt sich die Myronsäure frei machen und an Baryt binden, man erhält jedoch nur schwer ein von Kali freies Barytsalz, welches durchsichtige Tafeln $C_{20}H_{18}NBaS_4O_{20}$ bildet.

Die Myronsäure, auch wenn sie an Basen gebunden ist, zersetzt sich sehr leicht und als stetes Zersetzungsproduct treten Zucker und Schwefelsäure, als häufiges das Senföl auf, je nach der Einwirkung, durch welche die Zersetzung bewerkstelligt wird. Nach den Versuchen der Verf., die nachstehend angeführt werden sollen, ist es wohl nicht zweifelhaft, dass die Gruppe des Zuckers und der Schwefelsäure in der Myronsäure fertig gebildet da sind, während die des Senföls nur potentialiter vorhanden ist. Je nach der Natur der chemischen Einwirkung bleibt Schwefel mit dem Cyanallyl beisammen und liefert Senföl, oder er scheidet sich isolirt ab und lässt Cyanallyl frei, oder aber es findet beides statt. Sicher steht fest, dass von den Zusammensetzungsbestandtheilen des Senföls ein Theil des Kohlenstoffs mit Stickstoff zu Cyan, der andere Theil mit Wasserstoff zu Allyl vereinigt ist.

Die besonderen Zersetzungserscheinungen der Myronsäure erläutern folgende Versuche:

Myrosin oder der frisch bereitete wässrige Auszug des

weissen Senfsamens zerlegen das myronsaure Kali ziemlic schnell, indem die neutrale und klare Lösung sauer wirc sich trübt und nach Senföl riecht. Die Lösung enthält frei Schwefelsäure und Traubenzucker (s. unten) und der Bc densatz besteht aus organischer Materie des Ferments un freiem Schwefel. Der letztere weist darauf hin, dass nocl ein weiteres schwefelfreies Zersetzungsproduct entstehe muss. — Emulsin, Bierhefe oder Speichel erregen im myron sauren Kali keine Gährung.

Wird myronsaures Kali mit etwas Barytwasser gekoch so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab und Senföl ent wickelt sich. Macht man die Lösung des myronsauren Kali mit Barytwasser alkalisch, so scheidet sich nach kurzer Zei ebenfalls schwefelsaurer Baryt ab und der Betrag desselben enthält die Hälfte des gesammten im Kalisalz enthaltenen Schwefels. Dieser Antheil Schwefel ist also als Schwefelsäure fertig gebildet vorhanden. Das Filtrat vom Barytsulfat riecht nicht nach Senföl, enthält nach Behandlung mit Kohlensäure noch Baryt gelöst und giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen in Essigsäure löslichen flockigen weissen Niederschlag, welcher beim Erhitzen sich schwärzt ohne Senföl abzugeben.

Wird myronsaures Kali mit Barytwasser im Ueberschuss einige Zeit erwärmt, so enthält das Filtrat Schwefelbaryum und Zucker, gleichzeitig entweicht Ammoniak. Die organische Substanz also, welcher die fällbare Schwefelsäure entzogen ist, zerfällt in neutraler Lösung leicht in Zucker und Senföl, in alkalischer dagegen in Schwefelmetall und andere Körper (wahrscheinlich Cyanallyl und dessen Zersetzungsproducte).

Kalilauge von 1,28 sp. G. entwickelt mit myronsaurem Kali anfangs Senföl, dann Cyanallyl und Ammoniak, indem die Flüssigkeit von selbst siedet. Die braune Lösung giebt mit Bleisalzen einen braunrothen, erhitzt schwarzen Niederschlag und enthält Zucker neben Schwefelsäure.

Mit rauchender Salzsäure giebt das myronsaure Kali eine farblose Lösung, die durch Chlorbaryum gefällt wird und keine Schwefelcyanverbindung enthält. Mit verdünnter

lzsäure gekocht entwickelt es Schwefelwasserstoff; die
ösung enthält Zucker, ein Ammoniaksalz und die Hälfte
s im Salz vorhandenen Schwefels als Schwefelsäure. Mit
ilzsäure und Zink entwickelt das myronsaure Kali an-
uernd Schwefelwasserstoff.

Das bemerkenswertheste Verhalten zeigt das myronsaure
ali gegen salpetersaures Silberoxyd, beide in verdünnter
ässriger Lösung. Einige Minuten nach der Mischung ent-
teht weisse Trübung, hierauf ein käsiger Niederschlag, in-
em Salpetersäure frei wird. Der im Dunkeln beständige
liederschlag besteht aus

$$C_8H_5NAg_2S_4O_8 = C_8H_5NS_2 + Ag_2S_2O_6$$

nd entsteht aus dem myronsauren Kali so:

$$C_{20}H_{18}KNS_4O_{20} + 2.\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}} = C_8H_5N\dot{Ag}_2S_4O_8 + C_{12}H_{12}O_{12} + \\ + \dot{K}\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}.$$

n dem Filtrat findet sich Zucker neben Salpeter und Sal-
etersäure.

Die Silberverbindung zersetzt sich gelinde erhitzt, in
enföl (wohl auch Cyanallyl), Schwefelsilber und schwefel-
aures Silberoxyd. Eben so beim Kochen mit Wasser. Beim
)igeriren mit Chlorbaryum entwickelt sie Senföl. Mit kal-
er verdünnter Salzsäure giebt sie Chlorsilber und eine Lö-
ung, die weder Senföl noch Schwefelwasserstoff, noch Blau-
äure, noch Schwefelcyan, aber reichlich Schwefelsäure und
war die Hälfte ihres Gesammtgehalts an Schwefel enthält.

Durch Zink wird aus der in Wasser gelösten Verbin-
ing Silber abgeschieden, indem Senföl und Schwefelsäure
itstehen. Durch Quecksilber wird Silber gefällt und es
itsteht die correspondirende Quecksilberverbindung, welche
an auch direct durch Fällen des myronsauren Kalis mit
lpetersaurem Quecksilberoxydul als gelblichweissen, leicht
rsetzlichen Niederschlag erhält.

Wird die Silberverbindung mit Schwefelwasserstoff be-
indelt, so scheidet sich ein Gemenge gleicher Aequivalente
:hwefelsilber und Schwefel aus und das Filtrat enthält
ır Schwefelsäure und Cyanallyl.

Das so gewonnene, mehrmals rectificirte und über Chlorcalcium getrocknete Cyanallyl war von lauchartigem Geruch, brennend gewürzhaftem Geschmack, kochte zwischen 117° und 118° (uncorrigirt hatte 0,8389 sp. Gew. bei 12,8°; eine Dampfdichte = 2,32 (berechnet 2,31) und die Zusammensetzung C_8H_5N. — Die von Lieke (s. dieses Journ. LXXIX, 318) für das Cyanallyl angegebenen Eigenschaften weichen wesentlich von den obigen ab.

Weitere Versuche mit dem Cyanallyl gaben folgende Resultate

Mit dem doppelten Volum Kalilauge von 1,28 spec. Gew. in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad erhalten zerlegt es sich in Ammoniak (frei von jeder andern Base) und in Crotonsäure, welche bei der Absättigung der Kalilauge mit Schwefelsäure und Destillation in feinen Nadeln überging und in grossen tafelförmigen Krystallen aus der Lösung erhalten wurde. Die Säure schmilzt bei 72°, erstarrt bei 70,5 und destillirt unverändert mit dem Geruch nach Buttersäure. Sie besteht aus $C_8H_6O_4$ und unterscheidet sich von Schlippe's Crotonsäure (s. dies. Journ. LXXIII, 275) nur durch ihre Krystallisationsfähigkeit.

Zur Gewinnung grösserer Mengen Cyanallyls und Crotonsäure eignen sich die in den Mutterlaugen von der Bereitung des myronsauren Kalis verbleibenden Antheile des Salzes, die man in die Silberverbindung überführt. Direct durch Erhitzen der Lösung des myronsauren Kalis bis 120° in zugeschmolzenen Röhren entsteht zwar auch Cyanallyl, aber die Reaction ist nicht so einfach und glatt wie bei der Silberverbindung.

Die bei der Zersetzung der Myronsäure frei werdende Zuckerart erhält man in reichlicher Quantität aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Silberverbindung, indem man dieselbe mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit und das Filtrat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und verdampft. Die eingetrocknete Masse wird mit Alkohol extrahirt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die blumenkohlähnlichen Anschüsse, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, liefern aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt Aggregate feiner Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° nichts verlieren, bei 144—146° schmelzen und aus $C_{12}H_{14}O_{14}$ bestehen. Aus Wasser krystallisirt der Zucker in blumenkohlähnlichen Warzen, die bei 86° schmelzen und bei 100° unter Braunfärbung ihren Krystallwassergehalt verlieren. Er lenkt die Ebene des polarisirten Lichts rechts ab und ist nach den mit alkalischer

Kupferlösung gemachten Bestimmungen identisch mit dem aus Honig dargestellten Traubenzucker.

Die Ausscheidung des Schwefels bei der Gährung des myronsauren Kalis, welche zufolge der Beobachtung an der Silberverbindung mit der Bildung des Cyanallys im Zusammenhang steht, erweckte in Will die Vermuthung, dass bei der Bereitung des Senföls in Fabriken letzteres stets auch einen Gehalt an Cyanallyl besitzen müsse. So lassen sich auch die Angaben Robiquet's und Bussy's über die Anwesenheit eines flüchtigen auf Wasser schwimmenden Oeles von ätherischem Geruch ausdeuten. In der That hat ...eise in Altona diese Vermuthung bestätigt. Denn das aus mehren tausend Pfunden Senf gewonnene Destillationsproduct enthielt in einem Fall fast eben so viel auf Wasser schwimmendes Oel (Cyanallyl) als Senföl, in einem andern Fall nur untersinkendes Oel, dagegen war in diesem das Cyanallyl leicht nachweisbar. Das auf Wasser schwimmende Oel war von 0,965 spec. Gew. und bestand (etwa zur Hälfte) aus Cyanallyl und aus Senföl, letzteres liess sich nur durch Behandlung mit Ammoniak vollkommen trennen. Das gereinigte Cyanallyl kochte bei 118°,3 (corrigirt) bestand aus C_8H_5N und war wie das Senföl optisch indifferent.

Bei dieser Gelegenheit machte der Verf. die Beobachtung, dass das Senföl nach längerer Berührung mit Wasser sich in Schwefel und Cyanallyl zersetzt und es ist sehr wahrscheinlich, dass Metalle, wie z. B. kupferne Blasen, bei der Destillation des gegohrenen Senfs zu einer Zersetzung des Senföls in Cyanallyl nicht unwesentlich beitragen mögen.

VI.
Ueber das Sparteïn.

Die von Stenhouse zuerst für das Sparteïn vorge schlagene Formel $C_{15}H_{13}N$, welche Gerhardt in $C_{16}H_{13}$] umänderte ist von E. I. Mills (J. chem. Soc. XV. 1) eine Revision unterworfen worden, welche zu dem Ergebnis führte, dass Stenhouse's Formel die richtige, nur zu ver doppeln sei. Demnach ist das Sparteïn nach Hofmann' Bezeichnungsweise ein tertiäres Diamin von der Zusammen setzung $C_{30}H_{26}\}N_2$, in welchem $C_{30}H_{26}$ sechs Atome Was serstoff ersetzt.

Bei der Darstellung des Sparteïns befolgte der Ver die Methode Stenhouse's: Erschöpfung der Pflanze m schwach schwefelsaurem Wasser, Eindampfen und Destillire mit Aetznatron, Verdampfen des mit Salzsäure übersättigte Destillats zur Trockne und Destilliren des Rückstandes m festem Kalihydrat. Die ölige Base liess sich nur durch g lindes Erhitzen mit Natrium in einem Wasserstoffstro völlig trocknen und wurde dann abgegossen und rectifici Ausbeute aus 150 Pfd. der Pflanze 22 C.C. Base.

Die Eigenschaften derselben sind von Stenhous schon beschrieben und der Verf. hat nichts hinzuzufüge Auch die Analysen stimmten mit denen Stenhouse's übe ein, aber nicht mit der theoretischen Berechnung nach Ge hardt's Formel wie nachstehende Uebersicht zeigt

	Mills		Stenhouse	Gerhardt	berechnet nach $C_{30}H_{26}N$
C	76,86	76,86	76,69	78,05	76,92
H	11,42	11,47	11,09	10,57	11,11
N					11,97

Die Salze des Sparteïns sind theils unkrystallisirba theils leicht zu krystallisiren. Amorph sind das Chlorid Bromid, Jodid, krystallisirbar mehre Doppelsalze und da Oxalat.

Das *Platindoppelsalz* scheidet sich als gelbes krystallin sches Pulver aus, wenn zu der salzsauren Lösung der Bas

'latinchlorid gesetzt wird. Man reinigt es durch Umkrystallsiren aus heisser Salzsäure. Es besteht aus

$$C_{30}H_{26}N_2 2.HCl + 2.PtCl_2 + 4\dot{H},$$

bereinstimmend mit Stenhouse's Analyse.

Das *Golddoppelsalz*, welches Stenhouse zwar dargetellt, aber nicht analysirt hat, besteht aus $C_{30}H_{26}N_2 2.HCl$ $+ AuCl_3$.

Das *Jodzink-Sparteïnjodid* krystallisirt in schönen Naeln, die sich an der Luft bräunen und 62,39 p.C. Jod entalten. Diess entspricht der Formel $C_{30}H_{26}N_2 2.HJ + 2.ZnJ$.

Das *Chlorzink-Sparteïnchlorid* erhält man in $\frac{1}{2}$ Zoll lanen prächtigen Nadeln $C_{30}H_{26}N_2 2.HCl + 2.ZnCl$.

Wenn man gleiche Volumina von Sparteïn, Holzgeist nd Jodäthyl einige Zeit bei 100° erhält, so setzt die dunkle 'lüssigkeit Krystalle ab, welche sehr leicht in Wasser, leicht a kochendem und wenig in kaltem Alkohol sich lösen. Mit altem Weingeist gewaschen und aus heissem unkrystalliirt bestehen dieselben aus $C_{24}H_{32}N_2J_2$ d. h, sie sind das Jolid einer äthylirten Ammoniumbase $C_{30}\left.\begin{matrix}H_{27}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N_2J_2$. Die angen Nadeln gehen strahlenförmig von einem Mittelpunkt us. Siedende Kalilauge zersetzt sie nicht, aber Silberoxyd rerwandelt sie unter Wasser in ein sehr alkalisches *Oxydlydrat* $C_{30}H_{27}(C_4H_5)\left.\begin{matrix}N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, dessen Zusammensetzung durch das *Platindoppelsalz* erhärtet wird. Man erhält dieses durch Zersetzung des Jodids mit Chlorsilber und Zusatz von Platinchlorid zum Filtrat. Es besteht aus halbkrystallinischen Massen $C_{30}H_{27}(C_4H_5)N_2Cl_2 + 2.PtCl_2$, die leicht in Salzsäure, auch in Wasser und Alkohol löslich sind.

Das Aethylsparteïnchlorid, welches dem Jodid entspricht, rystallisirt auch in Nadeln, die mit Chlorzink ein schönes)oppelsalz geben.

Wenn das Oxydhydrat des Aethylsparteïns mit Jodthyl erhitzt wird, so bildet sich ein neues krystallinisches odid, welches beim Verdampfen der Lösung in einem chwefelwasserstoffstrom vom ausgeschiedenen Jod befreit id dann aus Alkohol rein erhalten werden kann. Die kleinn Krystalle sind sehr löslich in Wasser und geben mit

Silberoxyd eine sehr alkalische Lösung und mit Chlorsilber ein zerfliessliches Chlorid. Letzeres wird durch Platinchlorid voluminös hellgelb gefällt und das Platinsalz krystallisirt aus schwachem Weingeist in strahligen Aggregaten. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und besteht wahrscheinlich aus $C_{30}H_{26}(C_4H_5)_2N_2Cl_2 + 2.PtCl_2$, denn es enthielt 28,64 p.C. Platin, während die Rechung 28,10 verlangt.

VII.
Ueber das Berberin.

Nachstehende Mittheilungen J. D. Perrins (*Journ. of Th. Chem. Soc. Vol. XV, p.* 339) enthalten einige neue Quellen für dasselbe, mehrere bis dahin unbekannte Salze und eine Veränderung der von Fleitmann gegebenen Formel.

Zur chemischen Geschichte des Berberin ist zu bemerken, dass man die ersten Angaben bis jetzt Buchner und Herberger zuschrieb, die es 1835 in *Berberis vulgaris* entdeckten; sie hielten es irrthümlicher Weise für eine schwache Säure, und ihre Formel hat man schon seit lange verlassen. Der Verf. hält Chevalier und Pelletan für die ersten Beobachter des Berberin; sie beschrieben es unter dem Namen *Zanthopikrit* im J. 1826. Später veröffentlichte Fleitmann (dies. Journ. XL, 118) eine Beschreibung des Berberin und einiger seiner Salze, worin er den basischen Charakter desselben nachwies und eine neue Formel gab. Gerhardt schlug aus theoretischen Gründen vor, derselben noch 1 Atom H und 1 Atom O zuzusetzen. Zu vielen der *Berberideen* wurden später noch mehrere andere Quellen dieses durch seine schöne gelbe Farbe so ausgezeichneten Alkaloids entdeckt, so von Boedeker in *Cocculus palmatus* (*Menispermaceae*) der s. g. Colombowurzel, von Stenhouse in *Coelocline polycarpa* (*Anonaceae*) eine afrikanische Pflanze aus Sierra Leone, von Perrins in *Coscinium fenestratum* (*Menispermaceae*) eine Wurzel aus Ceylon, von demselben in *Xanthorriza apiifolia* (*Ranunculaceae*) eine nordamerikanische Pflanze, von

Mahla in *Hydrastis canadensis* (*Ranunculaceae*) auch eine nordamerikanische Pflanze, deren Wurzel in der amerikanischen Pharmacie officinell ist.

Der Verf. empfiehlt *H. canadensis* als eine ausgezeichnete Quelle für Berberin; diese Pflanze liefert ungefähr 4 p.C. rohes Berberin. Er giebt folgende neue Quellen für Berberin an: 1) *Woodunpar* ein gelbes Färbeholz aus dem oberen Assam, dessen färbendes Princip Berberin ist; nach seiner Structur zu urtheilen gehört es zu den *Menispermaceae*. 2) Eine Wurzel, genannt *Raiz de São Joao* oder St. John's Wurzel, aus Rio Grande, welche ein paar Mal nach England kam, enthält reichlich Berberin; dieselbe konnte botanisch nicht bestimmt werden. 3) Eine Rinde, deren Name *Pachnelo* oder gelbes Bogotafärbeholz ist, aus Neu-Granada (Südamerika) enthält 7 p.C. Berberin. 4) Eine andere interessante Quelle des Alkaloids ist die Wurzel von *Coptis Teeta* oder *Mahmira*, einer Ranunculacee Hindostans und Chinas, welche wegen ihrer tonischen Eigenschaften sehr geschätzt wird und in den indischen Bazaren als *Mishmee-bitter* bekannt ist. Aus dieser Wurzel gewann der Verf. 8½ p.C. Berberin. Nach einer Notiz des verstorb. Dr. Pereira (*Pharm. J. Trans.* 1851, *Vol. XI*, 294) zu urtheilen ist diese Wurzel ein Heilmittel, dessen sich schon die alten Griechen bedienten und das von alten griechischen und arabischen Autoren beschrieben wird. 5) Wie schon angedeutet gewannen Chevallier und Pelletan im J. 1826 ihr *Zanthopikrit* aus *Zanthoxylum clava Herculis Linn. syn. Z. Carolinianum, Gärtner syn. Z. caribaeum, Lamarck.* Dieses *Zanthopikrit* ist mit Berberin identisch.

Die Methoden, die der Verf. anwendete, um das Berberin darzustellen, gründen sich alle auf seine Löslichkeit in Alkohol und die Schwerlöslichkeit des salpetersauren Salzes in mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösungen.

Die von Fleitmann angegebene Formel ist = $C_{42}H_{18}NO_9$; die Zahl der Sauerstoffäquivalente und die Summe der Aequivalente Wasserstoff und Stickstoff ist untheilbar durch 2. Aus diesem Grunde schlug Gerhardt die Formel $C_{42}H_{19}NO_{10}$ vor. Der Verf. findet als richtige Formel $C_{40}H_{17}NO_8$ und giebt dafür unter andern folgende analytische Belege:

Analyse des Platinsalzes.

Dieses Doppelsalz erhält man in kleinen krystallinisc Nadeln, wenn man eine heisse, verdünnte Lösung eines] berinsalzes mit Platinchlorid fällt. Das Salz wurde kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz Jodkalium nicht mehr auf Platin reagirte, und im Was bade getrocknet.

Nr. 1. 4,451 Grains, mit chromsaurem Bleioxyd brannt, gaben

7,250 Grains Kohlensäure und
1,369 „ Wasser

Nr. 2. 6,604 Grains gaben

10,714 Grains Kohlensäure und
2,033 „ Wasser

Nr. 3. 5,681 mit Natronkalk geglüht (Stickstoffbest mung) gaben

1,127 Grains Platin

Nr. 4. 5,44 Grains gaben nach sorgfältigem Glühe

0,988 Grains Platin

Nr. 5. 2,733 Grains gaben

0,679 Grains Platin

Nr. 6. 5,455 Grains gaben

0,990 Grains Platin

Nr. 7. 3,879 Grains gaben

0,705 Grains Platin u. s. w.

(es folgen noch 5 Platinbestimmungen).

Aus obigen Daten und den im Original folgende Platinbestimmungen ergiebt sich die Formel $C_{40}H_{17}N$ $HCl,PtCl_2$

		Berechnet		Mittel von Perrins	Mittel Fleitm
40 Aeq.	C	240	44,35	44,33	44,3
18 „	H	18	3,33	3,41	3,5
1 „	N	14	2,59	2,80	
8 „	O	64	11,83		
3 „	Cl	106,5	19,68		
2 „	Pt	98,6	18,22	18,21	18,
1 Aeq.	$C_{40}H_{17}NO_8HCl,PtCl_2$	541,1	100,00		

Jede Bestimmung wurde mit besonders dazu kryst sirtem Salz ausgeführt.

Analyse des Goldsalzes.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu einem Berberinsalz fällt is Doppelsalz augenblicklich als ein amorphes braunes räcipitat nieder, das in Wasser völlig unlöslich ist; es urde für die Analyse durch Waschen mit Wasser und uflösen in kochendem verdünnten Weingeist gereinigt; aus tzterem krystallisirte es beim Erkalten in kastanienbraunen adeln heraus und kann ohne Zersetzung bei 100° getrock-et werden.

5 Bestimmungen gaben folgende Resultate in 100 Th.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	35,50	35,50			
Wasserstoff	2,71	2,76			
Gold			29,34	29,00	29,13

Diess entspricht der Formel

$$C_{40}H_{17}NO_8HCl . AuCl_3$$

Denn

	Berechnet.		Experiment.
40 Aeq. C	240	35,57	35,50
18 „ H	18	2,67	2,74
1 „ N	14	2,08	
8 „ O	64	9,49	
4 „ Cl	142	21,05	
1 „ Au	196,6	29,14	29,16
Aeq. $C_{40}H_{17}NO_8HCl, AuCl_3$	674,6	100,00	

Nach Fleitmann's Formel müsste der Goldgehalt ,26 p.C. betragen.

alyse eines Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Berberin und unterschwefligsaurem Silberoxyd $(C_{40}H_{17}NO_8HO, S_2O_2 + + AgO, S_2O_2$

Dieses Salz fällt als gelbes amorphes Pulver nieder, enn man zu der kalten, neutralen Lösung eines Berberin-lzes unterschwefligsaures Natron fügt, das vollkommen oder hezu vollkommen mit einem Silbersalz gesättigt ist. Die-s Fällungsmittel stellt man dar durch Zusatz von salpe-rsaurem Silberoxyd zu einer Lösung von unterschweflig-urem Natron so lange, als das sich zuerst bildende Prä-pitat wieder aufgelöst wird. Die Lösung muss filtrirt und ch frisch angewandt werden, weil mit der Zeit sich all-ählich das Silber als Sulfid daraus abscheidet.

Das Doppelsalz ist unlöslich in Wasser, leicht löslic Weingeist und in einer Lösung von unterschwefligsauren atron; durch Kochen wird es unter Abscheidung vo chwefelsilber zersetzt. Um das Salz für die Analyse da zustellen setzte der Verf. die Silberlösung zu salpetersauren Berberin, in heissem schwachen Weingeist gelöst; beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in kleinen Prismen von lehmgelber Farbe heraus, welche mit Wasser leich gewaschen werden können und sich — zuvor an der Luf getrocknet — nicht bei 100⁰ zersetzen auch keine Farben änderung erleiden. Wenn man das Salz sorgfältig und lang sam erhitzt so bleibt metallisches Silber zurück.

Nr. 1. 5,958 Grains gaben
9,381 Grains Kohlensäure und
1,730 „ Wasser.

Nr. 2. 6,553 Grains gaben
10,380 Grains Kohlensäure und
1,910 „ Wasser.

Nr. 3. 5,56 Grains mit kohlensaurem Natron und Queck silberoxyd verbrannt gaben
4,646 Grains schwefelsauren Baryt

Nr. 4. 6,625 Grains gaben nach dem Glühen
1,290 Grains Silber.

Nr. 5. 5,997 Grains gaben
1,165 Grains Silber.

Formel: $C_{40}H_{17}NO_8HO,S_2O_2 + AgO,S_2O_2$.

Denn:

			Berechnet.		Gefunden.
40	Aeq.	C	249	43,16	43,7
18	„	H	18	3,23	3,23
1	„	N	14	2,52	
14	„	O	112	20,16	
4	„	S	64	11,51	11,47
1	„	Ag	108	19,42	19,45
			556	100,00	

Zweifach-chromsaures Berberin,

von **Fleitmann** als amorphe Substanz beschrieb winnt der Verf. in orangegelben Nadeln durch Zus zweifach-chromsaurem Kali zu einer siedenden r

verdünnten Lösung eines Berberinsalzes — beim Erkalten scheiden sich die Krystalle vollkommen ab. Das Salz ist unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels und in kaltem Wasser, aber leicht umkrystallisirbar aus einer grossen Quantität heissen Wassers. Es verbrennt leicht und das grüne Chromoxyd kann so genau bestimmt werden.

Die Analysen führten zu der Formel

$$C_{40}H_{17}NO_8HO, 2.CrO_3.$$

Salpetersaures Berberin.

Diess Salz ist auch schon von Fleitmann beschrieben. Es ist in geringem Ueberschuss von Salpetersäure fast unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Wasser, wird aber daraus auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure sehr vollständig wieder gefällt. Es kann lange Zeit einer Temperatur von 100° C ausgesetzt werden, ohne seine schöne gelbe Farbe zu verlieren.

Die Elementaranalysen führten zu der Formel

$$C_{40}H_{17}NO_8HNO_6.$$

Bromwasserstoffsaures Berberin

kann dargestellt werden, indem man Bromkalium zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Berberin setzt. Es fällt augenblicklich als gelbes Präcipitat nieder, löslich in reinem Wasser, aber unlöslich im Ueberschuss von Bromkalium; aus seiner Lösung in heissem Wasser oder Weingeist fällt es in nadelförmigen gelben Krystallen, welche eine Temperatur von 100° C ohne Zersetzung vertragen, dabei aber eine glänzende Orangefarbe annehmen.

Die Analysen ergaben die Formel $C_{40}H_{17}NO_8HBr$.

Das in Vacuo getrocknete Salz verlor 5,75 p.C. Wasser bei 100° C, was ziemlich genau mit 3 Aeq. stimmt, und es kann folglich die Formel $C_{40}H_{17}NO_8HBr + 3\dot{H}$ dargestellt werden.

Jodwasserstoffsaures Berberin

lässt sich auf analoge Weise, wie das vorige Salz dar
len und bildet kleine gelbe nadelförmige Krystalle. :
Salz ist durchaus unlöslich in reinem Wasser und in ei
Ueberschuss des Fällungsmittels. Bei 100° C verliert
nichts an Gewicht, erleidet auch keine Zersetzung (
Farbenveränderung. Für die Analyse ist es am besten
zustellen, indem man eine schwache Lösung von salpe
saurem Berberin in heissem verdünnten Weingeist du
Jodkalium fällt. Formel $C_{40}H_{17}NO_8HJ$.

Jodwasserstoffsaures Bijod-Berberin, oder Berberintrijodid?

Diese Verbindung bildet sich, wenn ein geringer Uel
schuss von Jod zu der Lösung irgend eines Berberinsal
in Wasser oder Weingeist gefügt wird: in letzterem löst
sich beim Erwärmen und krystallisirt in durchsichtigen r
braunen Prismen, welche ausserordentlich schwer löslich
Wasser und kaltem Alkohol sind.

Diese Verbindung ist nicht ein Substitutionsprodu
salpetersaures Silber entfernt schnell alles Jod unter Bild
von salpetersaurem Berberin. Für die Analysen wurde
Salz bei 100° C getrocknet. Das über Vitriolöl getrock
Salz verliert bei 100° C nichts an Gewicht.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{40}H_{17}NO_8J_2$

Das Salz ist offenbar analog dem *Papaverintrijodid*
Codeïntrijodid zusammengesetzt. Zuletzt beschreibt der V
noch eine Verbindung von Berberin und Jod, welche
dem unter dem Namen Herapathit bekannten Chinin
gewisse Analogien besitzt. Wenn man eine verdünnte
sung von Jod in Jodkalium zu der Lösung irgend e
Berberinsalzes in heissem Weingeist fügt, indem man s
fältig einen Ueberschuss an Jod vermeidet, so gewinnt
die neue Substanz in Form glänzender grüner Flitter, wel
an Quantität zunehmen, sowie die Lösung erkaltet; sie
stets begleitet von Krystallen von jodwasserstoffsaurem I
berin oder von dem rothen zuletzt beschriebenen Salze
es gelang nicht, die grüne Substanz rein darzustellen. Dü
Krystalle lassen das Licht hindurch; dasselbe besitzt d

einen rothbraunen Ton, schillert bisweilen violett und ist vollkommen polarisirt, wie beim Herapathit. Am reinsten erhielt der Verf. diese Substanz, als er in einer starken Flasche eine Lösung von Berberin in Alkohol von 90 p.C. unter Zusatz von Jodäthyl auf 100° C erwärmte. Beim Erkalten enthält die Flasche Krystalle von jodwasserstoffsaurem Berberin, welche aber — 1 bis 2 Stunden dem vollen Sonnenschein ausgesetzt — in die grüne Verbindung übergehen. Alsdann muss aber das Sonnenlicht ausgeschlossen werden, denn sonst gehen die Krystalle in das rothe zuletzt beschriebene Salz über. Die grüne Verbindung zersetzt sich nicht bei 100° C. Der Verf. hält dieselbe für isomer mit dem rothen Salz, jedenfalls aber ist sicher, dass sie sehr leicht in jodwasserstoffsaures Bijod-Berberin übergeht und *vice versa.* Salpetersaures Silberoxyd entfernt alles Jod mit der gleichen Leichtigkeit aus beiden Substanzen, indem sich bei beiden salpetersaures Berberin bildet. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferte 35,65 p.C. C und 2,78 p.C. H d. h. Zahlen, die etwas zu hoch sind, wahrscheinlich wegen der Verunreinigung durch jodwasserstoffsaures Berberin.

VIII.
Ueber die Chemie des Opiums.

Aus der übersichtlichen Zusammenstellung der über das Opium bis jetzt bekannt gewordenen chemischen Thatsachen, welche Th. Anderson für die Chemische Gesellschaft geliefert hat (*Journ. Chem. Soc. XV, p.* 446) entnehmen wir hauptsächlich die vom Verf. in eignen Untersuchungen neuerdings ermittelten.

Der Verf. verarbeitete die nach der Abscheidung des Morphiums mittelst Robertson's und Gregory's Methode rückständige Mutterlauge, um daraus die seltneren Alkaloide zu gewinnen. Die syrupsdicke schwarze Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt, gab einen dun-

kelgrauen Niederschlag, der aus Narcotin, Papaverin, '
bain, ein wenig Codeïn und einer harzigen Substanz best
Derselbe, anfangs körnig, zieht sich in der Flüssigkeit
mählich so stark zusammen, dass die Mutterlauge aus
wie mittelst einer starken Presse ausgequetscht wird. D
Lösen des Niederschlags in kochendem Weingeist e
man beim Erkalten zuerst Krystalle unreinen Narcotins
durch Thierkohle und successives Umkrystallisiren zu
nigen sind. Nach Abdestilliren eines Theils des Weing
bildet sich ein neuer Krystallanschuss und aus der Mu
lauge gewinnt man das Thebain und Papaverin. Zu die
Zwecke setzt man Wasser zu, säuert mit Essigsäure schw
an, filtrirt vom ausgeschiedenen Harz ab und setzt
Filtrat Bleiessig bis zur alkalischen Reaction. Der hie
entstehende Niederschlag enthält das Papaverin, welches
Alkohol ausgezogen, an Salzsäure gebunden, auskrystall
und mittelst Ammoniak abgeschieden, und aus Wein
umkrystallisirt wird. Das Filtrat wird vom Bleiübersc
durch Schwefelsäure befreit, mit Ammoniak gefällt und
ausgeschiedene mit Harz verunreinigte Thebaïn aus A
hol mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Mutterlauge enthält schliesslich neben einer S
Papaverin die Alkaloide Narceïn und Meconin, von de
ersteres beim Concentriren sich reichlich abscheidet
durch Waschen mit wenig kaltem Wasser und 2—3 mal
Umkrystallisiren leicht rein erhalten wird. Wenn alles
ceïn krystallisirt ist, schüttle man den Rückstand mit Ae
welcher Meconin und die Spur Papaverin löst.

Zu dem Morphium bemerkt der Verf., dass es am re
lichsten (bis 20 p.C.) in dem Opium des in England ge
ten Mohns vorkommen soll, während es im ostindischen
ägyptischen Opium oft nur bis 6 p.C. ausmacht und
türkischen grossen Schwankungen unterliegt. Die Me
den, auf kurzem Wege den Morphiumgehalt des Opium
ermitteln, sind nach dem Verf. sämmtlich unzuverlässig,
die Bedingungen, unter denen es abzuscheiden ist, für j
Probe andere sind.

Die Annahme Robiquet's, dass das salzsaure Co
mit Chlorammonium ein Doppelsalz bilde, ist unrichtig,

krystallisirt vielmehr aus der gemischten Lösung das salzsaure Codeïn allein. Obwohl die Zusammensetzung das Codeïn als ein Homologon des Morphiums ausweist, so fehlt doch alle übrige Aehnlichheit in den Eigenschaften, welche sonst Homologe zu haben pflegen.

Zu den bemerkenswerthen Eigenschaften des Papaverins gehört, dass es, wenn durch Ammoniak gefällt, bedeutende Mengen des letztern fest hält.

Unter allen Opiumbasen ist das Narceïn ausgezeichnet durch seine Löslichkeit in heissem Wasser, so dass eine siedend gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Brei seideglänzender Nadeln erstarrt. Es liefert einige bemerkenswerthe Substitutionsproducte, über welche der Verf. bald ein Näheres mittheilen wird.

Ob die durch Wöhler's, Blyth's und des Verf. Versuche festgestellte Formel des Narcotins $C_{48}H_{25}NO_{14}$ und die des Cotarnins $C_{28}H_{13}NO_6$ sei, oder ob Matthiessen's und Foster's Formeln $C_{44}H_{23}NO_{14}$ und $C_{24}H_{13}NO_6$ vorzuziehen seien, lässt sich für den Augenblick nicht sicher entscheiden. Nach der ersten Formel beruht die Zerspaltung des Narcotins in Meconin und Cotarnin auf der Oxydation von 2 Atomen Wasserstoff und die Entstehung der Opiansäure auf einer weiteren Oxydation des Meconins, nach der zweiten Formel zerfällt das Narcotin blos in Meconin und Cotarnin, und die Opiansäure entsteht ebenfalls durch Oxydation des Meconins:

$$\underset{\text{Narcotin.}}{C_{46}H_{25}NO_{14}} + (2O - 2\dot{H}) = \underset{\text{Meconin.}}{C_{20}H_{10}O_8} + \underset{\text{Cotarnin.}}{C_{26}H_{12}NO_6};$$

$$C_{20}H_{10}O_8 + 2O = \underset{\text{Opiansäure.}}{C_{20}H_{10}O_{10}}.$$

$$C_{44}H_{23}NO_{14} = C_{20}H_{10}O_8 + C_{20}H_{10}O_8 + C_{24}H_{13}NO_6;$$

$$C_{20}H_{10}O_8 + 2O = C_{20}H_{10}O_{10}.$$

Für die letzte Ansicht spricht zwar ein Versuch des Verf., in welchem bei Erhitzen des Narcotins mit einem geringen Ueberschuss an Schwefelsäure bis 138° C. schwefelsaures Meconin und Cotarnin entstanden; aber es bildet sich gleichzeitig eine dunkelgefärbte Substanz, welche noch nicht näher untersucht ist.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher Narcotin, Cotarnin, Opiansäure und Hemipinsäure bei ihrer Zersetzung Methylverbindungen liefern. So giebt Narcotin mit Jodwasserstoffsäure 3 Aeq. Jodmethyl, Cotarnin und seine Abkömmlinge, namentlich die Apophyllensäure, geben mit Kalilauge Methylamin.

Die Apophyllensäure scheint nach dem Verf. eine Methylaminsäure $C_{14}H_2(C_2H_5N)O_8$ zu sein, und wenn dies richtig ist, dann hätte die unbekannte darin versteckte Säure $C_{14}H_4O_{10}$ eine Beziehung zur Meconsäure $C_{12}H_4O_{10}$.

Wertheim's Annahme von der Existenz dreier Arten Narcotin, die er Aethyl-, Methyl- und Propyl-Narcotin nennt, hat der Verf. in der grossen Anzahl verschiedener Proben, die durch seine Hände gingen, so wenig bestätigt gefunden, wie Mathiessen und Foster. Diese Annahme scheint daher auf einem Irrthum zu beruhen.

Hinterberger's Opianin konnte der Verf. trotz der möglichst genauen Befolgung des Verfahrens für seine Gewinnung, auch nicht im Geringsten nachweisen und es scheint daher diese Base nur in besonderen Opiumarten und unter ausnahmsweisen Bedingungen enthalten zu sein. Uebrigens sind die Mittheilungen Hinterberger's über seine Zusammensetzung sehr schwankend und ungenau.

Aehnliches gilt in noch höherem Maasse vom Pseudomorphin und Porphyroxin.

Die oft ventilirte Frage über die Präexistenz der Basen im Opium oder deren Entstehung während der Ausziehungsoperationen betrifft zunächst nur das Meconin. Da dieses als Zersetzungsproduct des Narcotins neben Cotarnin künstlich gewonnen ist und es auch im Opium getroffen wird, so darf man wohl kaum daran zweifeln, dass auch das Cotarnin im Opium enthalten sei, obwohl es bis jetzt noch nicht daraus dargestellt ist. Denn wer die Eigenschaften des Cotarnins kennt, begreift die Schwierigkeiten, dasselbe aus solch einer Substanz wie Opium zu isoliren. Alle übrigen Bestandtheile des Opiums kann man wohl als Educte ansehen, obwohl unsere Kenntnisse über manche derselben noch sehr unvollkommen sind.

IX.
Ueber die Choloidinsäure.

Von

F. Hoppe-Seyler.

Demarçay*) hat mit dem Namen *Choloidinsäure* eine harzige Substanz bezeichnet, welche er durch 3 bis 4stündiges Kochen von getrockneter Rindsgalle in 12 bis 15 Th. Wasser gelöst mit Salzsäure erhalten hatte. Die auf dem Boden abgeschiedene harzige Säure wurde zerrieben, erst mit Wasser dann mit Aether extrahirt, in Weingeist gelöst und durch Verdunsten dieser Lösung bis auf etwas Chlornatrium rein gewonnen.

Theyer und Schlosser**) erhielten dieselbe Säure mit etwas geringerem Kohlenstoffgehalt durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von Oxalsäure auf concentrirte wässrige Lösung gereinigter Rindsgalle in der Wärme.

Dieselben Autoren gaben auch an, dass Gallensäure (Taurocholsäure) beim Abdampfen und Wiederlösen sich zerlege, aus der Natronlösung der Masse könne dann durch Essigsäure Choloidinsäure gefällt werden.

Berzelius***) sagt ferner, dass das von ihm benannte *Dyslysin* beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Fellinsäure übergehe, wenn es aus dieser dargestellt sei oder aus Cholsäure, dass dagegen Dyslysin aus Cholinsäure bereitet durch jene Behandlung wieder in diese Säure übergeführt werde. Das aus Cholsäure dargestellte Dyslysin liefere dabei neben der Fellinsäure noch etwas Cholsäure.

A. Strecker†) erhielt einen Körper von ähnlicher Zusammensetzung und den Eigenschaften der Choloidin-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXVII, 287.

**) Ebendas. L, 236 u. 258.

***) Berzelius' Lehrbuch 9, 248.

†) Strecker, Untersuchungen über die chemische Constitution der Bestandtheile der Ochsengalle. Giessen 1848.

säure obiger Chemiker beim Erhitzen der *Cholalsäure* auf 195°.

Viele Chemiker haben die Fellinsäure und Cholinsäure von Berzelius für identisch mit der Choloidinsäure gehalten; es sind leider für jene Säuren zu bestimmte charakteristische Unterscheidungsmerkmale angegeben, jedenfalls hat Berzelius beide nur im unreinen Zustande gehabt.

Seitdem Strecker die Constitution der Glyko- und Taurocholsäure kennen lehrte, hat man auch die älteren aufgestellten Formeln für die Choloidinsäure verlassend Strecker's Formel allgemein acceptirt, welche für die Salze dieser Säure mit der der Cholalsäure übereinstimmt, während für die Säure die Analysen zur Formel $C_{24}H_{39}O_{4}$ führten.

Ich glaube nun im Folgenden zeigen zu können, dass eine Choloidinsäure überhaupt nicht existirt, dass vielmehr die mit diesem Namen bezeichneten Substanzen stets Gemenge von Cholalsäure und Dyslysin und Cholonsäure gewesen sind, dass also wohl nur die Salze, welche Strecker als choloidinsaure Salze analysirte, reine Körper d. h. cholalsaure Salze waren.

Kocht man krystallisirte Galle mit verdünnter Salzsäure einige Stunden, so erhält man harzige Massen, die, wie es Strecker fand, immer noch N enthalten. Auch Liebig machte bezüglich der Choloidinsäure Demarçay's bereits darauf aufmerksam, dass man sowohl unzersetzte Gallensäure als auch Dyslysin in die Choloidinsäure bekäme.

Löst man die harzige Masse in Natronlauge, fällt durch Chlorbaryum, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und kocht dann mit Wasser aus, so kann man nicht unbedeutende Quantitäten der Barytsalze lösen. Die filtrirte Lösung giebt beim Abdampfen nur ölige Tropfen und feine Körnchen von nicht vollkommen krystallinischer Structur. Zerlegt man das Salz durch Salzsäure und schüttelt mit Aether, so erhält man keine Krystalle, sondern eine weiche schmierige Masse, die aber in Alkohol gelöst beim Verdunsten allmählich Krystalle von Cholalsäure giebt.

Dyslysin mit alkoholischer Kalilösung etwa eine Stunde gekocht, gab eine klare Lösung, welche nach dem Verdunsten des Alkohols einen öligen nach dem Erkalten krystallisirenden Rückstand gab. Derselbe wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung einige Tage offen stehen gelassen. Es hatten sich reichlich oktaëdrische und tetraëdrische Krystalle von Cholalsäure (mit 5 Atomen Wasser) abgeschieden.

Das Dyslysin wird am reinsten und leichtesten erhalten durch Erhitzen der Cholalsäure über 200°, wie es Strecker bereits angegeben hat. Schon bei 195° bildet sich Dyslysin unter Schmelzen der Cholalsäure. Behandelt man die erkaltete Masse nach dem Pulverisiren mit Natronlauge, so löst sich ein Theil auf, das Ungelöste ist Dyslysin; durch Waschen mit Alkohol und Wasser kann es völlig gereinigt werden. Bei diesem Auswaschen vertheilt sich das Dyslysin so fein in dem Waschwasser, dass die Filtrate trübe erscheinen und die Filter sich bald völlig verstopfen.

Die Krystalle von Cholalsäure, welche nach obiger Methode aus Dyslysin (durch Erhitzen von Cholalsäure etc. dargestellt) erhalten waren, gaben beim Trocknen bei 125° einen Gewichtsverlust von 10,2 p.C. Die Formel $C_{24}H_{40}O_5 + 2\frac{1}{2}.H_2O$ verlangt 9,93 p.C. Auch die specifische Drehung spricht für die Identität der aus Dyslysin erhaltenen Säure mit der Cholalsäure. Die Drehung wurde in 400 Mm. langer Röhre im Sonnenlichte für die Fraunhofer'sche Linie D nach der Broch'schen Methode bestimmt:

Cholalsäure in Alkohol gelöst = +35,2°.
Säure aus Dyslysin erhalten, in Alkohol gelöst = +35,4°.
Cholalsaures Kali in Alkohol gelöst = +31,4°.
Kalisalz der Säure aus Dyslysin in Alkohol = +30,8°.

Die Differenzen liegen in den Grenzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler.

Reine Cholalsäure längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, gab nach obiger Methode weiter behandelt ein Dyslysin, welches durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung gleichfalls in Cholalsäure umgewandelt wurde, die alkoholische Lösung gab fast allein Oktaëder und Tetra-



sung schied sich krystallisch
Cholalsäure so reichlich aus,
am Rande blieben. Die specif
war jedoch höher als die obe
sie betrug $+40,4^0$, die de
$+33,8^0$. Das Natronsalz krys
alkoholischen wie der wäss
feinen Nadeln.

Eine concentrirte wässr
vermag eine bedeutende Qua
verdünnte Lösungen scheinen
beim Verdünnen stellt sich e
die Ursache der oben erwähn
stellung des Dyslysin, nämlic
und Verstopfung der Filter
Dyslysin mit Natronlauge
mit Wasser ist. Einleiten vo
von Dyslysin und cholalsaur
bringt gleichfalls eine Fällun
Dyslysin und die Cholalsäur
wässriger Natronlauge durch
den Niederschlag mit Alkoh
besonders beim Erwärmen,
efen auf dem Boden ungelös

ständig in Cholalsäure übergeführt werden kann, dass aber in dem Falle, dass etwas Dyslysin unzersetzt blieb, diess von der gebildeten Cholalsäure in alle Lösungen mitaufgenommen werden kann.

Da nach allen Analogien die specifische Drehung des Dyslysin viel höher ist als die der Cholalsäure (wegen seiner Unlöslichkeit in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln konnte seine Drehung noch nicht ermittelt werden), so ist es recht wohl verständlich, dass die durch Kochen mit ClH oder Erhitzen unzersetzt gebliebene Cholalsäure nach ihrer Extraction mit Alkohol oder Natronlauge, weil sie eben noch Dyslysin enthielt, eine zu hohe Drehung ergeben hat.

Endlich ist aus diesen Verhältnissen zu erschliessen, dass der nach Demarçay oder Theyer und Schlosser durch Behandlung der Galle mit starken Säuren dargestellte Körper, welchen diese Chemiker Choloidinsäure genannt haben, ein ganz unreines Gemenge von Cholalsäure, Dyslysin, Cholonsäure und vielleicht auch unzersetzter Glyko- und Taurocholsäure sein muss; dass Cholalsäure darin enthalten ist, geht aus der Löslichkeit eines Theils der Barytsalze dieses Gemenges in viel heissem Wasser hervor.

Mit der Choloidinsäure fällt eine der letzten Formeln, welche ohne Brüche sich nicht nach der Gerhardt'schen Schreibweise mit Verdoppelung des Atomgewichts des O schreiben lassen, weg, und für das Verständniss der Zersetzungsprocesse der Gallenstoffe eins der zahlreichen Hindernisse. Es bleibt immerhin charakteristisch für die Cholalsäure, dass sie wegen ihrer leichten Verwandlungen in Krystallformen und ihren merkwürdigen Lösungsfähigkeiten für verschiedene Substanzen in ihren verschiedenen Graden der Reinheit als Fellinsäure, Cholinsäure, Fellansäure, Chollansäure, Choloidinsäure als von der Cholsäure oder Cholalsäure verschiedene Substanzen angesehen worden ist.

Tübingen, den 1. Mai 1863.

Von

N. Zinin.

(Aus dem *Bullet. de l'acad. de St. Pe*

In meiner Notiz über die Ein
in organische Verbindungen (die
habe ich erwähnt, dass bei der Ei
Salzsäure auf Benzoin ein besonde
dem dort über die Darstellungswei
dieses Körpers bereits Angeführte
des hinzuzufügen.

Nimmt man zur Darstellung
Umkrystallisiren oder besser durc
herige Krystallisation aus Alkoho
Benzoin, so ist dem Hauptproduc
geringe Menge von einem ölarti
stark riechenden Körper beigem
lässt sich wohl durch Umkrystall
kohol von dem Hauptproducte a
jedoch nicht leicht. Das Hauptpr
ter als Benzoin über, es wird

lassen aber bei einer bedeutend höheren Temperatur. Wenn man in den geschmolzenen Körper ein Thermometer einsenkt, so zeigen sich schon bei +55° C. Krystalle an den Wänden des Gefässes, welche die geschmolzene Masse durchziehen, und bei +53° C. ist die ganze Masse erstarrt. Geschmolzen stellt der Körper eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen vollkommen weissen Masse erstarrt; aus einer ziemlich grossen Quantität durch langsames Erkalten gebildet zeigt diese eine breitblättrige Structur. Der Körper löst sich leicht in Aether und in kaltem Alkohol; beim Kochen löst ihn sogar Weingeist von 72 p.C. fast in jeder Quantität auf. Auch kochendes Wasser löst ihn ein wenig; wenn man eine Auflösung des Körpers in schwachem Weingeiste bis zum vollständigen Entweichen des Alkohols kocht, so wird der grösste Theil des aufgelösten Körpers in Form eines Oeles ausgeschieden, und in der kochenden wässrigen Flüssigkeit bleibt der Rest aufgelöst, scheidet sich aber beim Erkalten vollständig in dünnen, flachen, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln, oder in dünnen, ziemlich breiten Blättern aus.

Nach einigen Analysen, welche mit einem unüberdestillirten und, wie ich mich später überzeugte, nicht hinreichend durch Umkrystallisiren gereinigten Körper unternommen worden waren, schien es mir, als ob der neue Körper in seiner Zusammensetzung sich vom Benzoin durch einen grösseren Gehalt an Wasserstoff unterscheide, in der That aber erwies es sich anders. Neue Analysen, ausgeführt mit destillirtem, ganz weissem, nach dem Schmelzen zu einer vollkommen weissen Masse erstarrendem Körper, aus dessen alkoholischer Auflösung sich ganz einförmige, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Schmelzen einen Geruch verbreitende Krystalle bildeten, führten zu folgenden Resultaten:

0,414 des geschmolzenen und unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure erkalteten Körpers gaben 1,300 Kohlensäure und 0,230 Wasser; diess entspricht 85,63 p.C. Kohlenstoff und 6,17 p.C. Wasserstoff.

0,417 des Körpers von einer neu dargestellten Portion gaben 1,493 Kohlensäure und 0,270 Wasser, was 85,54 p.C. Kohlenstoff und 6,30 p.C. Wasserstoff entspricht.

0,362 des undestillirten abèr durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol möglichst gereinigten Körpers gaben 1,136 Kohlensäure und 0,209 Wasser, was 85,58 p.C. Kohlenstoff und 6,41 p.C. Wasserstoff entspricht.

Aus allen diesen Analysen lässt sich die Formel $C_{14}H_{12}O$ berechnen:

		Berechnet.	Gefunden.		
C_{14}	168	85,71	85,63	85,54	85,58
H_{12}	12	6,12	6,17	6,30	6,41
O	16	8,17	8,20	8,16	8,01
	196	100,00	100,00	100,00	100,00

Dieser Zusammensetzung nach kann man also den Körper *desoxydirtes Benzoin* nennen. Wässrige und weingeistige Lösungen von Aetzkali verändern dasselbe nicht; beim Kochen mit Kalitinctur bis die Lösung sich in zwei Schichten theilt und nachherigem Vermischen derselben mit Wasser findet man, dass der angewendete Körper sowohl in der Qualität als auch in der Quantität unverändert geblieben ist.

Eine Auflösung des Körpers in Chlorbenzoyl (4 Th. des ersteren auf 3 Th. des letzteren) gab auch in der Kälte keine Krystalle. Beim Behandeln des flüssigen Productes mit weingeister Kalilösung erhält man das unveränderte desoxydirte Benzoin in der zum Versuche genommenen Quantität.

Brom wirkt leicht auf das desoxydirte Benzoin. Beim allmählichen Zusatze von Brom zu dem geschmolzenen Körper entsteht durch jeden Tropfen Brom ein starkes Aufkochen in Folge des Entweichens der sich bildenden Bromwasserstoffsäure; eine besonders starke Erhöhung der Temperatur wurde hierbei nicht beobachtet. Eine Zeit lang bleibt der Körper flüssig, plötzlich aber, bei einem neuen Zusatz von Brom schäumt das Gemisch stark auf und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, ohne dass die Temperatur dabei fällt. Diese Masse befreit man von dem im Ueberschusse hinzugesetzten Brom und von dem in der Reaction sich gebildet habenden Bromwasserstoffe durch ein

elindes Erwärmen, wobei jedoch die Erhöhung der Tem-
eratur bis zum Schmelzen der Masse zu vermeiden ist.
us zwei Theilen desoxydirten Benzoins bekommt man
was mehr als 3¼ Th. von dem festen, bromhaltigen Pro-
ucte; dieses ist von schwach gelblicher Farbe, behandelt
an es aber zuerst mit einer kleinen Quantität Aether und
nn mit kaltem Alkohol, so erhält man ungefähr 3 Theile
von in vollkommen weissem Zustande, und aus der gelb
färbten ätherisch-weingeistigen Waschflüssigkeit setzen
ch weisse rhombische Prismen ab. Ein Theil des brom-
ltigen Körpers löst sich in 8 Th. kochenden Alkohols
n 85 p.C. auf, und die Lösung ist gelb, selbst wenn der
gewendete Körper ganz farblos war; beim Erkalten der
issen Lösung werden über $\frac{9}{10}$ des Aufgelösten in Form
n weissen rhombischen Prismen ausgeschieden. In kaltem
ether löst sich der Körper bedeutend leichter als in kal-
m Alkohol, in Wasser ist er aber unlöslich. In Haar-
hrchen schmilzt er bei 87° C. zu einer farblosen Flüssig-
eit, bei unbedeutender Ueberhitzung aber wird er leicht
raun und riecht nach Brom; bei der Destillation entweicht
iel Bromdampf und der Körper wird grösstentheils zersetzt.

Vermischt man eine alkoholische Auflösung des brom-
altigen Körpers mit einer ebenfalls alkoholischen Auflösung
on salpetersaurem Silber, so scheidet sich Bromsilber aus
nd aus der gelb gewordenen Flüssigkeit krystallisirt
eines Benzyl.

Die Kalitinctur zersetzt den bromhaltigen Körper leicht
ei schwachem Erwärmen und noch leichter beim Kochen,
obei die Auflösung vom Anfang bis zum Ende der Re-
tion gelblich gefärbt bleibt; wird der bromhaltige Körper
hinreichender Menge genommen, so nimmt die Lösung
ne saure Reaction an. Beim Vermischen derselben mit
asser schlägt sich ein ölartiger Körper nieder, welcher
n Geruch und alle übrigen Eigenschaften des Bitterman-
löls besitzt, in der wässrigen Flüssigkeit bleibt das Kali-
lz der Benzoësäure gelöst.

Beim Erwärmen mit ziemlich starker Salpetersäure
40) schmilzt der bromhaltige Körper zu einer braunen
üssigkeit, schäumt unter Entwickelung brauner Dämpfe



folge dem durch die Einwirkung ...
auf Benzyl erhaltenen Chlorbenzyl
von Brom auf eine Auflösung von]
Schwefelkohlenstoff wurde aber ei
erhalten, sondern es blieb die ganz
unverändert.

Chlor scheint auf desoxydirtes
einzuwirken wie Brom. Das erha
sich nicht leicht von dem unverä
oxydirten Benzoin befreien lässt,
Ansehen nach dem Chlorbenzyl :
scheidet sich von demselben aber a
mit Kalitinctur, in welcher es sich
mit veilchenblauer Farbe löst. Ei
färbt sich beim Kochen und Sch
der Luft und enthält dann eine S
felsäure die Reaction der Benzylsä
Ansehen nach aber der Benzoësäu

Der gechlorte Körper scheide
weingeistigen Auflösung von sal
silber aus, diese Zersetzung geht

Das Product der Einwirkur
phor auf desoxydirtes Benzoin i

hre Löslichkeit in Wasser differiren jedoch die beiden Säuren sehr wesentlich; die aus 0,750 Grm. des reinen Ammoniaksalzes meiner Säure durch Salpetersäure ausgeschiedenen Säuren erforderten 96,000 Grm. kochendes Wasser zu ihrer Auflösung, und beim Erkalten bis + 17° C. schieden sich 0,600 Grm. Säure aus. Demzufolge enthielt die Lösung beim Kochpunkte einen Theil Säure auf beinahe 140 Th. Wasser, bei 17° C. aber einen Theil auf 200 Th., während z. B. bei Gerhardt angegeben ist, dass die Mononitrobenzoësäure in 10 Th. kochendem und in 400 Theilen Wasser von + 10° C. löslich sei; auch schmilzt letztere in kochendem Wasser, während meine Säure darin nicht schmilzt.

Der gelbe in Wasser unlösliche Körper erwies sich als nitrirtes Benzoin, und es gelang mir denselben auch aus reinem Benzoin durch directe Einwirkung von Salpetersäure darzustellen. Diesen Körper werde ich bald genauer beschreiben.

XI.

Ueber quantitative Bestimmung der Salpetersäure mittelst Zink in alkalischer Lösung.

Von

W. Wolf.

Die Thatsache, dass in einer alkalischen, salpetersaure Salze enthaltenden Lösung durch Zink Ammoniak gebildet wird, ist schon längst (dies. Journ. XV, 318) aufgefunden worden. Man hat aber auf diese bekannte Reaction hin bis vor kurzer Zeit nicht versucht, eine Methode der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure zu gründen.

Von einer analytisch brauchbaren Methode verlangt man vor allen Dingen neben einer gewissen Einfachheit, dass die Thatsache, worauf die Methode beruht, von allen Seiten genau studirt ist, dass man also in unserem Falle



Salpetersäure quantitativ zu bestim
welcher der genannte Chemiker di
petersäure in Ammoniak bewirkte

Ich überzeugte mich zu der
suche, dass die Methode von Schu
Entwickelung und Vereinfachung
diess bewerkstelligen kann, wenn
Flüssigkeit statt Zink oder verplat
Schulze beschreibt, eine galvanis
Eisen bringt, weil ich beobachtet
Zink doch einige Uebelstände mit
Ausführung der Methode erschwer

Ich theilte im Juni 1862,
1861—62 mit Bestimmungen de
schäftigt hatte (Chem. Centralbl.
die gleichmässigste Entwickelung
Kälte in kalischer Lösung durch
bestehend aus Zink und Eisen h
dass eine richtige Concentration
sentliche Bedingung sei, die W
zum Ende der Operation gleich
analytische Versuche und Bestin
die Umwandlung der Salpetersä

1) Es ist nothwendig, dass die Verwandlung der Salpetersäure in Ammoniak in *kalter* Flüssigkeit geschehe.

2) Um eine reiche und gleichförmige Entwickelung n Wasserstoff zu erzielen, muss man Zink in Verbindung t Eisen anwenden.

3) Die Concentration der Kali- oder Natronlösung darf cht höher oder niedriger sein als 1 : 7 oder 1 : 8 d. h. f 1 Th. Natron 7—8 Th. Wasser.

So einfach diese Bedingungen auch sind, so bedurfte doch vieler vergleichender Versuche, um sie aufzufinden id darzuthun, dass es möglich ist, die Umwandlung der alpetersäure in Ammoniak vollständig zu bewirken.

Seit ich im Chem. Centralbl. 1862. S. 379 diese Bedinungen kurz angegeben, sind 2 Arbeiten über denselben iegenstand von Siewert (Ann. d. Chem. CXXV, 293 und on Harcourt (*Journ. Chem. Soc. XV*, 381 und dies. Journ. XXXVIII, 424) veröffentlicht. Die beiden Verf. der Arkel benutzten zur Reduction der Salpetersäure auch Zinkile in Verbindung mit Eisenfeile, wie ich im Chem. Centalbl. 1862. S. 380 angegeben habe.

Im Laufe der Zeit, wo im agrikulturchemischen Laboatorium zu Möckern gerade diese Salpetersäurebestimmungsiethode vielfach bei einer Arbeit „über das Verhalten der alpetersäure in der Ackererde" in Anwendung kommen ollte, stellte sich bald die Unzweckmässigkeit der Eisennd Zinkfeile heraus. Es ist besonders von Vortheil, eine lethode so einfach und sauber als möglich zu haben, naientlich dann, wenn man so viele Bestimmungen auszuihren hat, wie das die angeführte Arbeit (Landwirthschaftl. 'ersuchsstationen, Heft 14) erheischte. Es zeigte sich bald ei Anwendung der Zink- und Eisenfeile der Uebelstand, ass man, wenn das Ammoniak nicht abdestillirt wird, was bgesehen von der zeitraubenden, umständlichen Operation iit beträchtlichen Verlusten begleitet ist, — die Flüssigkeit on der Zink-Eisenfeile abgiessen muss, um in dieser Flüsigkeit das Ammoniak mit bromirter Javelle'scher Lauge u zersetzen und als Stickgas messen zu können; dabei ntsteht natürlich ein Verlust, der um so grösser sein kann, mehr sich Zinkoxydammoniak auf den fein vertheilten

Zinkspähnen niedergeschlagen hat; es kam also darauf an, Zink- und Eisenfeile durch einen Körper zu ersetzen, den man leicht aus der Flüssigkeit nach vollendeter Reduction herausnehmen kann. Zu diesem Zweck wurde das galvanische Element so construirt, dass man ein Stück Eisenblech mit einem Stück Zinkblech mit Zinn an den Enden zusammenlöthete, sich davon Streifen von 0,5 Zoll Breite und etwa 1 Fuss Länge abschnitt, diese spiralförmig aufrollte und in die zu untersuchende Flüssigkeit brachte. Der Wasserstoff entwickelt sich dabei an der Eisenoberfläche, während das Zink sich zu Zinkoxyd oxydirt und in der Flüssigkeit als Zinkoxydkali klar gelöst erhält. Nachdem nun auf diese Weise eine Verbindung von Eisen mit Zink hergestellt war, wurde die Methode nochmals analytisch bearbeitet. Ich wiederholte die Versuche mit reinem Salpeter, salpetersaurem Kalk u. s. w. auf folgende einfache Weise.

Verfahren bei der Bestimmung der Salpetersäure in kalischer Lösung.

Das salpetersaure Salz wurde entweder bei 100° trocken abgewogen und mit 1 : 7 concentrirter Natronlauge übergossen oder es wurde eine titrirte salpetersaure Salzlösung angewendet, in welcher man so viel Aetznatron auflöste, dass die angegebene Concentration resultirte. Hat man eine solche Flüssigkeit in einem 200 C.C. haltendem Glasgefäss mit weitem Halse und abgeschliffenem Rande etwa 80—100 C.C. betragend, so braucht man blos in die Lösung eine Spirale der Zinkeisenkette zu bringen, um sofort den Reductionsprocess der Salpetersäure in der Kälte einzuleiten. Um etwaigen Ammoniakverlust durch Abdunstung von der alkalischen Flüssigkeit zu vermeiden, bringt man auf das Gefäss einen Kautschukspundkork, durch welchen eine kurze Glastulpe (das untere Ende eines abgeschnittenen Bürettenrohres) eingesetzt ist, welche man mit Salzsäure befeuchteten Quarzstücken oder Glasperlen füllt, durch welche das sich entwickelnde Wasserstoffgas, ammoniakfrei, entweichen kann.

Die Umwandlung der in 0,100 Grm. Salpeter enthalen Menge Salpetersäure in Ammoniak ist nach 3—5 nden vollständig erfolgt. Man öffnet sodann den Kautukstöpsel vorsichtig, spült die untere Fläche desselben l den Inhalt der Tulpe mit destillirtem Wasser in das fäss, nimmt mit einer Pincette die Kette aus der Flüskeit, spült auch diese mit destillirtem Wasser ab, setzt m in das Gefäss ein kleineres 40—60 C.C. fassendes mit mirter Javelle'scher Lauge gefülltes Gefäss, giesst noch tillirtes Wasser in das Glas, um möglichst wenig Luft in zu haben, legt dann auf die Oeffnung des grossen fässes eine gut abgeschliffene Bleiplatte und verschliesst s Gefäss mit einer Kautschukkappe, welche zwei Kautukröhrchen trägt, in welche zwei in Spitzen ausgezone Glasröhren eingepasst sind.

Die Kautschukkappe bindet man fest an den Glashals und stellt dann den so vorbereiteten Apparat mit offen Glasrohrspitzen einige Zeit in Wasser von bekannter mperatur. Hat der Apparat die Temperatur des Wassers genommen, so schmilzt man die Glasrohrspitzen mit dem ithrohre zu und schüttelt die bromirte Lauge mit der moniakhaltigen Flüssigkeit tüchtig zusammen. Nach nigen Minuten Schütteln ist die Ammoniakzersetzung r sich gegangen und man sieht, dass sich die Kautschukitte von dem entwickelten Stickgas aufbläht. Nun setze n den Apparat wieder einige Zeit in Wasser, verbinde ie der Glasröhren mit dem Azotometer (Chem. Centralbl. 60. Nr. 16), breche die Spitze im Kautschukrohr des rbereiteten Azotometers ab, und messe das entwickelte ickgasvolumen bei der bekannten Temperatur, woraus n die demselben entsprechende Menge Salpetersäure bechnen kann.

Diess ist die einfache Methode, deren wir uns in ickern seit einem Jahre mit dem besten Erfolg bedient ben. Der Vortheil, den die auf diese Weise ausgeführte ethode bietet, ist der, dass man die Destillation des Amniaks umgeht, und dass es möglich ist, in ziemlich kurr Zeit eine Reihe gleichlaufender Controlversuche neben

einander zu machen, wobei man sich von der Schärfe der Methode am besten überzeugen kann.

Am Schlusse mögen hier noch einige analytische Data von den vielen ausgeführten Analysen Platz finden.

a) mit reinen Salzen:

0,132 Grm. Salpeter gaben 15 C.C. Stickgas bei 14° = 14,26 C.C., bei 0° = 0,0179 Grm. Stickstoff, entsprechend 0,069 Grm. Salpetersäure; berechnet 0,0703 Grm. Salpetersäure.

0,100 Grm. Salpeter gaben 11,25 C.C. Stickgas bei 14° = 10,66 C.C. bei 0° = 0,0134 Grm. Stickgas, entsprechend 0,0516 Grm. Salpetersäure; berechnet 0,0533 Grm. Salpetersäure.

b) Mit verdünnter Salpetersäurelösung:

10 C.C. der Lösung gaben 2,715 Grm. BaO,NO_5, entsprechend 1,197 Grm. NO_5; 10 C.C. dieser Lösung wurden auf 200 C.C. verdünnt, davon zur Bestimmung genommen 10 C.C., diese gaben mit Natron und der Zinkeisenkette 12,5 C.C. Stickgas bei 12° = 11,97 C.C. Stickstoff, bei 0° = 0,015 Grm. Stickstoff, entsprechend 0,0578 Grm. Salpetersäure; in 10 C.C. der verdünnten Säure sollen sein 0,0598 Grm. Salpetersäure.

c) Salpetersäurebestimmung in Ackererden:

600 Grm. einer Ackererde wurden mit 1800 C.C. destillirtem Wasser auf einem Trichter ausgewaschen (jedoch nicht im Laboratoriumsraum); die abgelaufene Flüssigkeit betrug 1320 C.C.

600 C.C. dampfte man mit Natron versetzt etwa auf 200 C.C. ein und liess dann die Zinkeisenkette wirken; man erhielt mit der Javelle'schen Lauge 3,25 C.C. Stickgas bei 16° = 3,07 bei 0° = 0,003868 Stickstoff, entspricht 0,0149 Grm. Salpetersäure; aus 600 Grm. Erde wurden somit durch 1800 C.C. destillirtes Wasser ausgewaschen 0,0324 Grm. Salpetersäure.

Wenn man den Salpetersäuregehalt einer Ackererde zu bestimmen hat, so verfahre man einfacherweise folgendermaassen:

Man nehme 1 Kilogrm. gut mit der Hauptmasse vermischte, von grobem Kies befreite Erde und übergiesse

lieselbe in einem passenden Glasgefäss mit so viel Wasser, lass das Quantum Wasser, welches die Erde schon hatte dus dem zugefügten 1000 C.C. beträgt. Schüttle die gut erstöpselte Flasche im Laufe eines Tages öfters um, lasse ann die Erde absetzen und filtrire die darüberstehende 'lüssigkeit, von welcher man 200 oder 300 C.C. zur Salstersäurebestimmung verwendet. Da die salpetersauren alze in Wasser löslich sind und die Salpetersäure von der ckererde nicht, wie Phosphorsäure etc. zurückgehalten ird, so hat man den Salpetersäuregehalt der Erde, wenn man die gefundene Salpetersäuremenge auf 1000 C.C. beechnet.

XII.

Jeber die Inseln des stillen Ocean, welche den an Phosphaten reichen Guano liefern

hat J. D. Hague in dem *Amer. Journ. of Science and Arts*, *Vol. XXXIV*, Septbr. 1862 eine genaue Beschreibung gegeen. Besonders ausführlich werden die Bakerinsel, Howandinsel und Jarvisinsel beschrieben, auf deren jeder Hague mehrere Monate zugebracht hat, um den Charakter and die Bildung der thierischen Sedimente zu studiren. Ausserdem verwandte er einige Monate darauf, jene Gegend des stillen Oceans genauer zu erforschen, und hat och viele andere Inseln besucht.

Alle diese Inseln gehören zur Korallenbildung. Sie agen in der Nähe des Aequators und ungefähr zwischen 55—180° westlicher Länge von Greenwich. Sie besitzen ein Trinkwasser und fast keine Vegetation, und sind der 'ersammlungsort zahlloser Tausende von Vögeln, deren angehäufte Excremente und todte Körper ausgedehnte Ablagerungen gebildet haben.

Bakerinsel. — Diese Insel ist wegen ihrer Ablagerungen die wichtigste von allen. Sie liegt in 0° 13' nördlicher Breite und in 176° 22' westlicher Länge von Greenwich.

Abgesehen von der 40 Meilen entfernten Howland
sie weit entfernt von jeglichem Land. Sie wird
durch ein Riff eingeschlossen, welches 200—400 F
ist und bei Ebbe sich etwas über den Meeresspiege
Sie ist ungefähr eine Meile lang und ¾ Meile breit
streckt sich von Osten nach Westen. Die Oberfl
Insel ist fast wasserrecht, ihr höchster Punkt erl
22 Fuss über den Meeresspiegel und zeigt dadu
einst stattgefundene Erhebung an. Das Ufer der
mit einem Sandrücken bekleidet, welcher die Gu
einschliesst. Dieser Küstenrücken ist auf der See
Inseln ungefähr 100 Fuss breit und besteht dase
feinem Sand, kleinen Korallenstücken und Musc
ziemlich viel Guano vermischt; auf der östlicl
Windseite ist er weit breiter und besteht aus
Korallenstücken und Muscheln, welche das Ausseh
siver Uferbildungen darstellen. Dieser Küstenrand
weise mit üppiger Vegetation von langem, grob
Portulaca, Mesembryanthemum und einigen ander
zenspecies bedeckt.

Von diesem Küstenrücken umschlossen liegt d
und nimmt derselbe die Mitte und den grössten T
Insel ein. Die Oberfläche des Lagers ist fast eben
doch der harte Korallenboden, welcher das Bett de
lagers bildet, eine allmähliche Neigung von den
rändern nach dem Mittelpunkt zeigt oder vielleicl
ausgedrückt von Nordwest nach Südost, so be
Guanolager eine wechselnde Tiefe von 6 Zoll
Küstenrändern) bis zu mehreren Fuss im tiefste
Nichts von dem reichlich auf dem Küstenrand wa
Gras findet sich auf dem Guano selbst, nur eine o
Species von Portulaca treten in einigen Theilen
sonders, wo das Guanolager am dünnsten und tro
ist, und von diesen stammen die feinen Wurzeln
sern her, welche der Bakerguano theilweise aufwe

Bekannt ist, dass der Hauptbestandtheil des auf d
seln vorkommenden Guanos phosphorsaurer Kalk ist
in verschiedenen Sorten mit mehr oder weniger p
saurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk, organischer

Wasser verbunden ist. Ammoniak und lösliche Salze
wegen der Einflüsse, denen der Guano ausgesetzt ge-
n ist, nur spurenweise darin enthalten. Die ersten
en kamen 1855 nach den Vereinigten Staaten. Das
ıolager auf der Bakerinsel bietet ziemliche Gleichför-
:eit in seinem Charakter dar. Mit Ausnahme einiger
ter Stellen von geringer Ausdehnung besitzt das Lager
e äussere Kruste, und der Guano von oben unterschei-
sich, wenn überhaupt, nur wenig von dem von unten.
ssen findet doch in dem Aussehen des Guano von den
:en und flacheren Theilen des Lagers ein Unterschied
; auf der nördlichen Seite, wo das Lager 6—12 Zoll
ist, ist der Guano in der Regel ganz trocken und stellt
dunkelbraune, pulvrige Substanz von etwas grobem
ı dar, in der viele Wurzeln und Fasern, sowie weisse
lchen enthalten sind, unter denen Liebig (Liebig's
cht über Baker- und Jarvisguano, 7. Aug. 1860) zer-
ıte Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia
ıachtete. Auf diesem Theile des Guanolagers vegetirt
ulaca am meisten. Der Guano auf der südlichen Seite
'on röthlicher Farbe, von feinerem Korn, weit feuchter
von geringerem specifischen Gewicht als der dunklere.
diesem Theil findet sich weit weniger Vegetation,
ıhalb dieser Guano kaum irgend welche Wurzeln und
ɜrn enthält. Chemisch unterscheiden sich beide Sorten
wenig; der dunklere enthält gewöhnlich weniger Feuch-
eit und mehr organische (vegetabilische) Substanz.
Von den gleich folgenden Analysen stellt No. I. eine
ıe von frisch abgelagertem Guano dar. Dieser Guano
lurchaus nicht in grösseren Mengen vertreten, sondern
le von einer Lokalität entnommen, welche noch jetzt
Versammlungsort zahlreicher Vögel dient. Es ist der
r No. I. analysirte Guano der Dünger von *Pelicanus*
us (vulg. Fregattenvogel), dessen frische Excremente
n von denen aller jener Vögel ziemliche Consistenz be-
n. Dieser Guano ist trocken, leicht, braun und riecht
: nach Ammoniak. No. II. giebt die Analyse des hel-
ı aus den tieferen Stellen, No. III. die des dunkleren

	No. I.	No. II.	No III.
Feuchtigkeit, bei 100° C. entweichend	10,40	2,92	1,82
Glühverlust	36,88	8,32	8,50
Unlöslich in HCl (von der Asche)	0,78	—	—
Kalkerde	22,41	42,74	42,34
Magnesia	1,46	2,54	2,75
Schwefelsäure	2,36	1,30	1,24
Phosphorsäure	21,27	39,70	40,14
Kohlensäure, Chlor und Alkalien	4,44	2,40	3,21
	100,00	100,00	100,00
Von dem Aschenrückstand sind löslich in Wasser	3,63		

No. I. enthielt 3,82 p.C. wirkliches Ammoniak und alle 3 Sorten enthielten Spuren von Eisen. No. I. gab auch auf Harnsäure eine kräftige Reaction. Diese Sorte No. I ähnelt dem Peruguano in vielen Beziehungen und lässt schliessen, dass der Unterschied zwischen letzterem und dem Baker- resp. Jarvisguano hauptsächlich klimatischen Einflüssen zuzuschreiben ist.

An einigen Stellen des tieferen Lagers findet man eine helle Kruste an der Oberfläche, die gewöhnlich sehr dünn ist, obwohl sich auch harte Stücke finden, deren Dicke zwischen ½—1 Zoll variirt. Da sich diese dünne Kruste besonders an Stellen findet, die feucht gewesen sind oder es noch sind, und sich an feuchten Stellen noch jetzt gelegentlich bildet, so ist ihre Bildung wohl allein der Nässe zuzuschreiben. Diese dünnen Krusten bilden an einigen Localitäten im Innern des ganzen Lagers Schichten, zwischen denen der Guano liegt. Diese Schichten scheinen sich in Intervallen gebildet zu haben und Altersperioden des abgelagerten Guano zu bezeichnen.

Da die Localitäten, wo diese Schichten auftreten, sich immer unmittelbar an den oben beschriebenen Küstenrücken anlehnen, scheint es wohl möglich, dass dieselben gelegentlichen Fluthen bei hoher See ausgesetzt waren.

Folgendes ist die Analyse eines dicken und harten Krustenstücks, das an der Oberfläche gefunden wurde:

Glühverlust (Wasser u. ein wenig organ. Subst.)	11,75
Kalkerde	40,93
Magnesia	0,74
Phosphorsäure	40,47
Schwefelsäure	5,66
Verlust und Unbestimmtes	0,45
	100,00

Bemerkenswerth ist der geringe Gehalt an Magnesia ıd der Ueberschuss an Schwefelsäure in dieser Probe.

Diese Krusten sind auf der Bakerinsel nur von gerinɜr Ausdehnung, aber sie werden interessant, wenn man e mit dem Guano der Jarvisinsel vergleicht, dessen bessere orte eben Kruste ist, und worin nach Liebig und Johnon ein grosser Theil der Phosphorsäure als neutrales alkphosphat vorhanden ist.

Dasselbe gilt von dieser Kruste des Bakerguano.

Howlandinsel. — Diese Insel liegt ungefähr 40 Meilen NW. von der Bakerinsel, in 0° 51′ nördl. Breite und 176° 2′ westlicher Länge von Greenwich. Sie ist ungefähr ½ Meilen lang, ½ Meile breit und besitzt ungefähr ein real von 400 Acres. Der höchste Punkt liegt 17 Fuss ber dem Riff und 10—12 Fuss über dem Meeresspiegel ur Fluthzeit. Sie erstreckt sich von NNW. nach SSO. hre Oberfläche, wenigstens auf der westlichen Seite, zeigt ine geringe Senkung, und ist zum grossen Theil mit Porılak, Gras und anderer Vegetation, ähnlich wie auf der lakerinsel, aber weit reichlicher bedeckt. Nach der Mitte er Insel stehen ein Paar Dickichte von blätterlosen Bäuıen oder Reissholz, welches 8—10 Fuss hoch ist und ein real von mehreren Acres einnimmt. Die Spitzen dieser Bäume, auf denen die Vögel schlafen, sind augenscheinlich anz abgestorben, aber die niedrigen Theile nahe der Wurzel eigen nach jedem Regenschauer Lebenszeichen. Die Windseite der Insel wird von einem der folgenden Erebungsrücken gebildet, welche aus Korallentrümmern, and und Muscheln bestehen, und dem östlichen Ufer paallel laufen; jeder dieser Rücken kann in früheren Peioden successive das den Wogen, dem Wind und Wetter usgesetzte Ufer gebildet haben. Gelegentlich trifft man wischen diesen Rücken ein mit etwas Guano vermischtes andbett an. Auf der Leeseite befindet sich auch ein sanger Küstenrand von ziemlicher Breite. Stücke von Bimein und Treibholz finden sich über die ganze Oberfläche r Insel hin verbreitet.

Das Hauptlager, welches die Mitte der Insel einnimmt, streckt sich fast von Norden nach Süden, unterbrochen



mit Vegetation begleitet, nicht a
Tiefe. Der Guano von den ti
braun, auf seiner natürlichen La
feucht und fast ganz frei von
zweite Sorte von etwas gröbere
und enthält sehr viel feine Wur
vegetabilische Substanz. Die
ihre verschiedene Beschaffenheit
tieferen Stellen, No. 2 Guano v

Feuchtigkeit (bei 100° C. zu
Glühverlust
Unlöslich in HCl (unverbrann
Kalkerde
Magnesia
Schwefelsäure
Phosphorsäure
Kohlensäure, Chlor und Alkal

In dem Guano dieser Insel
sante Pseudomorphosen begral
fragmente von verschiedenen Sp
vom Guano bedeckt gelegen ha
säure fast ganz durch Phospho
Der Verf. fand darin 70 p.C.

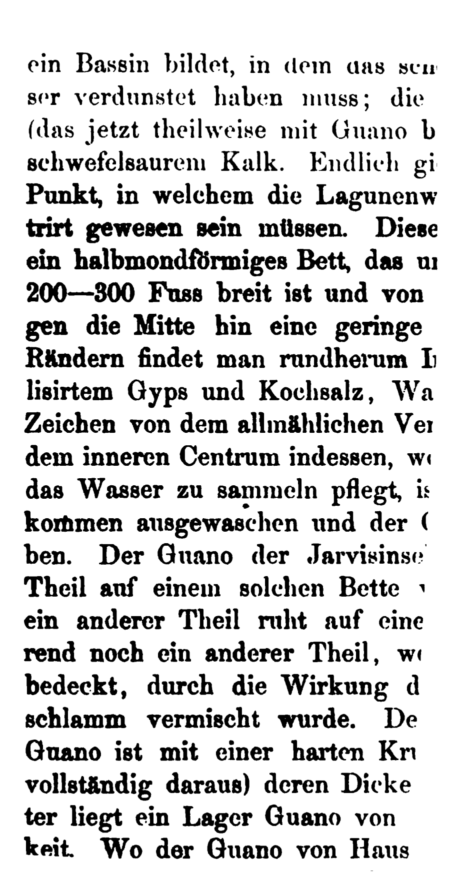
2 Meilen lang und 1 Meile breit, erstreckt sich von Ost nach West und enthält ungefähr 1000 Acres. Wie die Baker- und Howland-Insel besitzt sie die Merkmale der Korallenbildung, aber sie unterscheidet sich wesentlich dadurch von den beiden anderen, dass sie einst eine Lagune enthielt, welche allmählich mit Sand und Gerölle ausgefüllt wurde, während sich die ganze Insel erhob. Sie stellt daher eine bassinartige Form dar, indem die Oberfläche der Insel von der Küste nach der Mitte eine allmähliche Senkung darbietet. Die ganze Insel ist von einem Riff umschlossen, das ungefähr 300 Fuss breit ist.

Die eingedrückte Oberfläche im Centrum der Insel liegt ungefähr 7—8 Fuss über dem Meeresspiegel. Sie trägt nur an den äusseren Kanten der Insel, wo sie aus Korallensand, vermischt mit mehr oder weniger Guano, besteht, eine spärliche Vegetation von langem groben Gras, *Mesembryanthemum* und *Portulaca.*

In den mittleren und niedrigeren Theilen der Insel besteht die Oberfläche aus schwefelsaurem Kalk, worauf das Hauptguanolager ruht.

Wenn man einen Schacht vertikal in das Guanolager der Jarvisinsel eintreibt, so trifft man, nachdem der Guano durchsetzt ist, zuerst auf ein Lager von schwefelsaurem Kalk, (bisweilen compact und krystallinisch, bisweilen weich und amorph) häufig 2 Fuss dick, worunter abwechselnde Lager von Korallensand und Muscheln liegen, gerade so, wie die Lagune allmählich ausgefüllt wurde. Ueber den Ursprung des schwefelsauren Kalkes kann kaum ein Zweifel Statt finden. Sowie die Lagune fast ausgefüllt war, während durch allmähliche Hebung der Insel die Verbindung zwischen dem äusseren Ocean und dem inneren See immer schwieriger wurde, müssen grosse Quantitäten von Seewasser in dem Bassin verdunstet sein. Durch diesen Prozess mussten sich Ablagerungen von Kochsalz, Gyps und anderen Salzen des Seewassers gebildet haben. Von diesen mussten die löslicheren durch Regengüsse ausgewaschen werden, während der schwer lösliche schwefelsaure Kalk zurückblieb.

Obgleich die Oberfläche der Insel fast eben ist, so zei-



ein Bassin bildet, in dem das seh
ser verdunstet haben muss; die
(das jetzt theilweise mit Guano b
schwefelsaurem Kalk. Endlich gi
Punkt, in welchem die Lagunenw
trirt gewesen sein müssen. Diese
ein halbmondförmiges Bett, das u
200—300 Fuss breit ist und von
gen die Mitte hin eine geringe
Rändern findet man rundherum I
lisirtem Gyps und Kochsalz, Wa
Zeichen von dem allmählichen Ve
dem inneren Centrum indessen, w
das Wasser zu sammeln pflegt, is
kommen ausgewaschen und der (
ben. Der Guano der Jarvisinse
Theil auf einem solchen Bette
ein anderer Theil ruht auf eine
rend noch ein anderer Theil, w
bedeckt, durch die Wirkung d
schlamm vermischt wurde. De
Guano ist mit einer harten Kr
vollständig daraus) deren Dicke
ter liegt ein Lager Guano von
keit. Wo der Guano von Haus

so besitzen verschiedene Proben keine gleichförmige Beschaffenheit. Daher wechselt der Gehalt an Phosphorsäure von über 50 p.C. bis unter 30 p.C.

Phosphorsäure und Kalk sind ausserdem nicht in constanten Verhältnissen verbunden, indem ein Theil als Knochenphosphat, der grössere Theil aber ohne Zweifel als neutrales Phosphat ($2.CaO + HO + PO_5$) ein Theil möglicherweise als Superphosphat ($CaO + 2.HO + PO_5$) vorhanden ist.

Folgendes ist die Analyse eines Stückes reiner, schneeweisser Kruste:

Feuchtigkeit, bei 100° entweichend	0,12
Glühverlust (Chemisch gebundenes HO und ein wenig organische Subst.)	9,62
Kalkerde	38,32
Schwefelsäure	1,63
Phosphorsäure	50,04
Unbestimmtes und Verlust	0,27
	100,00

Der grösste Theil des Kalkes ist hier als ($2.CaO + HO$), PO_5 vorhanden, ein Theil wohl auch als ($CaO + 2.HO$), PO_5.

Der geringe Gehalt an Schwefelsäure in dem daran sonst reichen Jarvisguano ist ein Beweis für die verhältnissmässige Reinheit des untersuchten Stückes.

Johnson und Liebig haben gleichfalls Analysen von Jarvisguano veröffentlicht. Folgendes sind ihre Resultate.

	Liebig.	Johnson.
Kalkerde	34,839	34,79
Phosphorsäure	17,601	18,48
Schwefelsäure	27,021	20,75

In Johnson's Analyse ist fast sämmtliche Phosphorsäure als ($2.CaO + HO$), PO_5 vorhanden, während Liebig für obige Analyse findet:

$3.CaO, PO_5$	17,397 p. c.
($2.CaO + HO$), PO_5	16,026 p. c.

Die Bildung des neutralen Phosphats in diesem Guano kann nach d. Verf. als Resultat der Einwirkung des Seewassers angesehn werden, dem dieser Theil des Guanolagers ausgesetzt gewesen ist. Bei der Beschreibung der Bakerinsel wurde eine Analyse eines dort gefundenen Krusten-



und dass die Schwefelsäure sich
des Knochenphosphats verbund
des neutralen Phosphats resultir

**Eine besondere Merkwürdig
noch die sogenannten „*hummock*
sen von 1—10 Zoll Durchmess
harten Krustenphosphat besteht,
ohne Ausnahme aus weichem,
Gyps besteht. Der verticale Du
sive Reihe concentrischer Schic
kern. Je mehr diese Schichten
desto ärmer sind sie an Schwef
an Phosphorsäure. Gewöhnlich
„*hummock*" vermischt mit den
schwarze, erdige und feuchte S
phorsauren und etwas kohlens
schwarze Substanz war wahrs
worin, wie in der Pseudomor
Kohlensäure vertrieben und d
worden ist. Die bei diesem Pr
säure hat die feuchte und plas**

ter Vermengung mit letzterem eine wechselnde Zusammensetzung; gewöhnlich enthält er 60—70 p.C. Kalkphosphat.

Derjenige Jarvisguano, welcher auf Korallengrund ruht (nur ein kleiner Theil) ähnelt sehr dem Bakerguano, nur ist seine Farbe etwas heller, weil er weniger org. Substanz enthält. Die Analyse einer solchen Probe ergab:

Feuchtigkeit bei 100° C. entweichend	5,02
Glühverlust	8,45
Kalkerde	42,17
Magnesia	1,02
Schwefelsäure	3,06
Phosphorsäure	34,01
Kohlensäure	0,81
Unlöslich in HCl (unverbrannte org. Subst.)	0,60
Chlor, Alkalien, Eisen	4,86
	100,00

Die ersten Proben von Jarvisguano wurden unglücklicherweise ohne Auswahl und Hülfe chemischer Analyse gesammelt und so zum Theil Gyps statt Guano nach Amerika gebracht. Die Wiederholung dieses Irrthums wurde später vermieden, indem man einen Chemiker mitschickte. Jener erste Irrthum hat jedoch dem Ruf dieses Guano sehr geschadet.

Andere Inseln. — Durch eine Congressacte vom Jahre 1856, welche der Entdeckung und Besitznahme von Guanoinseln unter gewissen Bedingungen amerikanischen Schutz garantirte, wurden Glücksjäger angetrieben, das stille Meer nach allen Richtungen zu durchforschen, und fast alle auf der Karte verzeichneten Inseln innerhalb 10° nördl. oder südl. Breite vom Aequator und 150°—180° W. wurden als Guanoinseln reclamirt, ohne dass man es auf die wahre Natur der Inseln sonderlich ansah.

Eine Liste, welche fast alle diese Inseln begreift, und deren 48 aufweist, wurde in der New-York Tribune, März 1859 veröffentlicht und von E. Behm in seinem interessanten Aufsatz „Das amerikanische Polynesien" (Petermann's Mittheilungen 1859) kopirt und besprochen. Hague behauptet nach eigenen in dieser Beziehung angestellten Untersuchungen, dass einige dieser Inseln, wenn sie auch auf Karten verzeichnet sind, gar nicht existiren, andere zweifelhaft sind, und dass nur wenige von ihnen Guano enthalten.



Maldens
Johnston's 1
Christmas
Starve, Starbuck oder Hero

Von diesen Inseln sind die
scheinlich am wichtigsten. M
von Amerika occupirt und meh
Qualität sind nach Amerika ge
Insel ist ein niedriges Eiland v
messer nicht über ⅘ Meilen be
hielt sie einst eine Lagune und
auch eine Senkung; dieselbe i
das Ufer, dass der Guano bei
unter Wasser steht. Wie auf d
Verdunstung des Seewassers a
felsaurem Kalk gebildet, wora
Mischung des schwefelsauren I
verschiedene Proben ungleiche
sern Sorten enthalten ungefähr
mit viel schwefelsaurem Kalk

Die Phönixinsel ist auch
(Der Durchmesser beträgt wen
telpunkt liegt beträchtlich nie
hohe Ufer, und wird oft überf

Proben von Guano, die Hague untersuchte, waren frei
›n Gyps, enthielten aber viel Korallensand.

Von den Johnstoneinseln (3 kleine, zusammen gehörige
ıseln) wurden Guanoproben nach Amerika gebracht, die
ch, wie es scheint, zum grössten Theil als Sand erwiesen.

Christmasinsel ist eine wohl bekannte Lagune von 30
leilen Länge, die sich von O. nach W. erstreckt und viel
'egetation besitzt. Speculanten haben seine reichen Guano-
ıger sehr gerühmt; Hague meint, dieselben würden wohl
icht der Rede werth sein, denn Proben, die er untersuchte,
estanden hauptsächlich aus Korallensand.

Die Starbuik-, Starve- oder Heroinsel zeigt eine der
arvisinsel ganz analoge Bildung; sie enthält ein bedeuten-
es Gypslager und ihren angeblichen Guano erkannte
[ague als $CaO,SO_3 + 2.HO$ mit ungefähr 12 p.C. phosphor-
aurem Kalk und durch ein wenig organische Substanz
efärbt.

Hague ist schliesslich der Ansicht, dass Inseln mit
iuanolagern auf Breiten nahe dem Aequator beschränkt
nd, wo Regen verhältnissmässig selten auftritt. In Brei-
›n, die mehr als 4°—5° vom Aequator entfernt sind, sind
eftige Regengüsse häufig und dieser Umstand ist nicht nur
irect der Bildung von Guanolagern ungünstig, sondern be-
ünstigt andrerseits die Vegetation, und wenn eine Insel
nit Bäumen und Büschen bedeckt ist, ziehen die Vögel es
or, in diesen zu ruhen und ist also diess auch keine gün-
tige Gelegenheit für die Ansammlung von Guano.

XIII.

Jeber die kohlensauren Salze der Thonerde, Beryllerde, des Eisenoxyds, Chromoxyds und Uranoxyds.

Die trotz vielfältigen Untersuchungen noch zweifelhafte
xistenz der oben genannten Verbindungen hat Th. Park-



saures Kali mit salpetersaurem ...
mit kaltem Wasser gewaschen, nac
Chemie V, 222) aus Eisenoxydh
säure. Berzelius meint (Lehrb.
die Verbindung $Fe_2O_3, 3.CO_2$ geb
übergehend existirt. Langlois
XLVIII, 502) eine Analyse von c
durch kohlensaures Alkali in eine
kali durch Waschen vollkommen
trocknet; seine Resultate waren
HO; 1,36 CO_2, woraus er keine F
(dies. Journ. LXXVI, 311) fand
durch kohlensaures Natron in E
wird, nach Trocknen über Schwe
$+6\dot{H}$ besitzt, der im salpetersa
die Formel $\dddot{F}e_9\ddot{C}+12\dot{H}$ darstell
Journ. LXXXII, 61) hat der Ni
durch kohlensaures Natron, in d
mel $\dddot{F}e_3\ddot{C}+8\dot{H}$, bei 100° C getr
$+4\dot{H}$. Das kohlensaure Eisen
untersuchte, wurde bei gewöhnli
krystallisirten Eisenkalialaun d
... Natron in geringem Ueber

ɜn Kohlensäure, während kohlensaures Natron und schwelsaures Natron unverändert zurückbleiben mussten. Das der Röhre zurückbleibende Eisenoxyd wurde gewaschen ıd gewogen. Natürlich kann vermittelst dieser Methode cht das Wasser bestimmt werden, welches nach allen früɜren Beobachtern in den fraglichen Carbonaten enthalten t. Bei den ersten Analysen von Parkmann wurden die ubstanzen, obwohl nicht gewaschen, so doch über Schwelsäure getrocknet: aber 3 Analysen der nämlichen Subanz, welche nach der Reihe 15,47 p.C., 14,45 p.C. und 2,95 d.C. Kohlensäure ergaben, zeigten, dass die Substanz eim Stehen Kohlensäure verliert. Daher wurden die übrien Analysen dieses und der übrigen kohlensauren Salze iit noch feuchter Substanz ausgeführt.

Die erhaltenen Resultate drücken also nur die Relation wischen Fe_2O_3 und CO_2 aus. Es wurden folgende analtische Resultate erhalten.

	Berechnet.		Darstellung I.	Darst. II.	Darst. III. 1.	Darst. III. 2.
Fe_2O_3	80	78,43	79,88	79,47	79,09	80,52
CO_2	22	21,57	20,12	20,53	20,91	19,48
	102	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bedenkt man, wie leicht die Substanz Kohlensäure verliert, so stimmen die Resultate hinlänglich genau mit der Formel Fe_2O_3, CO_2.

2) *Kohlensaure Salze von Chromoxyd.*

$$Cr_2O_3, 2.CO_2.$$
$$Cr_2O_3, CO_2.$$

Die früheste Analyse von kohlensaurem Chromoxyd ist die von Meissner (Gilbert's Ann. Phys. LX, 366) welcher 77,30 Cr_2O_3, 15,54 CO_2, und 7,16 HO angiebt; doch ist diese Analyse, wie aus den Details derselben zu ersehen ohne Werth. Nach Lefort (Compt. rend. XXVII, 269) ist der Niederschlag, erhalten aus den violetten Chromoxydsalzen durch kohlensaures Alkali = $Cr_2O_3, CO_2 + 4.HO$; Nach Langlois (*Ann. Chim. et Phys.* [3] XLVIII, 502) ist der Niederschlag, der in Chromoxydsalzen durch kohlensaure Alkalien entsteht, bei 100° C getrocknet = Cr_2O_3, CO_2 -Cr_2O_3, 6.HO. Wallace a. a. O. fällt Chromsesquichlorid



indem er krystallisirten von ...
Chromalaun durch kohlensaures N...
schuss fällte. Bei der ersten der ...
lysen wurde die Substanz über S...
bei den andern nicht. Die erste A...
kohlensauren Eisenoxyds ausgeführ...
in der Röhre nach dem Glühen ...
oxyds war von chromsaurem Alkal...
bei Gegenwart von kohlensaurem ...
Luft etwas Chromoxyd oxydirt ha...

Die Lösung wurde durch Sal...
cirt, durch Ammoniak gefällt und...
oxyd zu dem ersteren addirt. E...
mer ein Irrthum, indem die Chr...
dem kohlensauren Natron ausgetr...
vermeiden wurden die übrigen ...
stoffstrom gemacht. Hier war a...
herrührend von einer Verwandl...
Schwefelnatrium. Das Waschwas...
hitzen mit Salzsäure nur eine Sp...

Die Analysen gaben folgend...

	Berechnet		Darst. I.	
Cr_2O_3	77,4	63,76	66,81	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

i kaltem Wetter gefällt worden waren, und es ist mög-
h, dass von der höheren Temperatur ein Verlust von
ohlensäure herrühren mag. Der Verf. ist jedoch gerade
cht dieser Ansicht, weil bei der letzten Darstellung die
lüssigkeiten kalt gehalten wurden und ebenso auch beim
rocknen zwischen Fliesspapier Kälte angewandt wurde.
r meint, dass eine Ursache der wechselnden Zusammen-
tzung der Niederschläge darin zu suchen ist, dass bevor
s kohlensaure Natron noch im Ueberschuss vorhanden ist,
asische Verbindungen zuerst niederfallen, wie es z. B. ge-
hieht, wenn Ammoniak, jedoch nicht im Ueberschuss, Kup-
rlösungen zugesetzt wird. Der Verf. analysirte daher einen
iederschlag, der erhalten wurde, indem eine Lösung von
hromalaun langsam und unter stetigem Umrühren zu koh-
nsaurer Natronlösung gefügt wurde, bis die alkalische
eaction nur noch schwach war. Hier war kohlensaures
atron immer im Ueberschuss vorhanden. Es wurden zwei
nalysen gemacht:

	Berechnet für $Cr_2O_3, 2.CO_2$.	I.	II.
Cr_2O_3	63,76	65,03	64,96
$2.CO_2$	36,24	34,97	35,04
	100,00	100,00	100,00

Dieses scheint entschieden zu beweisen, dass ein koh-
nsaures Chromoxyd von der Formel $\dddot{Cr}\ddot{C}_2$ existirt und
ss der durch die milden Alkalien hervorgebrachte Nie-
erschlag zum grössten Theil daraus besteht, gewöhnlich
doch mit variabeln Mengen einer mehr basischen Verbin-
ung gemischt ist. Diese letztere kann sehr wohl ein koh-
nsaures Chromoxyd von der Formel Cr_2O_3, CO_2 sein.

Wie schon erwähnt, ist nach Lefort der Niederschlag
r durch die kohlensauren Alkalien in Lösungen der grü-
n Modification des Chromoxyds entsteht, Oxydhydrat ohne
hlensäure. Parkmann erhielt andere Resultate. Er
ss die Lösung des violetten Chromalaun ungefähr eine
unde sieden und dann vor der Fällung wieder erkalten.

Die erhaltenen Procente waren 59,38 Cr_2O_3 und 40,62
hlensäure. Die Kohlensäure ist nach dem Verf. zu hoch,
er das Resultat hinreichend, zu zeigen, dass die Substanz

8*

Kohlensäure enthält und ihre Zusammensetzung wahrscheinlich $Cr_2O_3,2.CO_2$ ist.

Das von Lefort, Wallace und Barratt dargestellte kohlensaure Chromoxyd von der Formel $\dddot{Cr}\ddot{C}+4\dot{H}$ will Parkmann durch Fällung einer siedenden Lösung von Chromalaun vermittelst kohlensaurem Natron erhalten haben, wie folgende Analyse zeigt:

	Berechnet.		Gefunden.
Cr_2O_3	77,4	77,86	78,68
CO_2	22	22,14	21,32
	99,4	100,00	100,00

3) *Kohlensaure Thonerde.*

Nach Muspratt (Chem. Soc. Qu. J., II, 216) ist der Niederschlag, den kohlensaures Ammoniak in Alaunlösung hervorbringt $= 3.Al_2O_3,2.CO_2+16.HO$. Nach Rose (Pogg. Ann. XCII, 452) ist derselbe nach dem Waschen zuerst mit heissem, dann mit kaltem Wasser, $= Al_2O_3,3.HO+NH_4O,2.CO_2+HO$. Langlois (Ann. Chim. et Phys. [3] XLVIII, 502) findet, dass der Niederschlag, den die kohlensauren Alkalien in Thonerdesalzen erzeugen, die Zusammensetzung $3(Al_2O_3,CO_2)+5(Al_2O_3, 8.HO)$ besitzt. Wallace (a. a. O.) fällt Chloraluminium durch sehr verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron und trocknet den Niederschlag über Schwefelsäure; er giebt ihm die Formel $3.Al_2O_3,2.CO_2,9.HO$. Bley (dies. Journ. XXXIX, 1) erhält Procente an Kohlensäure, die von 5,27 bis 11,39 variiren, wenn Thonerdelösungen durch kohlensaure Alkalien gefällt werden. Barratt (dies. Journ. LXXXII, 61) findet, dass der durch kohlensaures Natron in Chloraluminium erzeugte Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen, Anreiben mit Wasser, erneuertem Waschen und Trocknen über Schwefelsäure, aus Thonerde, frei von Kohlensäure, besteht. Die Niederschläge, die der Verf. analysirte, wurden aus reinem Thonerde-Kalialaun durch Fällen mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss dargestellt. Die für die Eisen- und Chromverbindungen adoptirte Methode der Analyse konnte nicht beibehalten werden, weil die Waschwasser der geglühten Thonerde stark alkalisch wa-

en: es hatte sich Natronaluminat gebildet, und es war also us dem kohlensauren Natron Kohlensäure ausgetrieben worden. Es wurde daher eine Methode angewendet, bei der ie Substanz mit Wasser, welches mit Kohlensäure gesättgt war, gewaschen wurde, bis ein Theil des Filtrats nach em Aufkochen keine alkalische Reaction mehr gab. In ndern Beziehungen wurde die Analyse, wie in 1 und 2 usgeführt.

Folgende Resultate wurden gewonnen:

	Darst. I.		Darst. II.	Darst. III.	
	1.	2.		1.	2.
l_2O_3	79,13	79,32	75,95	81,37	81,91
O_2	20,87	20,68	24,05	18,63	18,09
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Darst. IV.	
1.	2.
77,51	76,72
22,49	23,28
100,00	100,00

Die wechselnde Zusammensetzung der Substanz brachte en Verf. zu der Annahme, dass dieselbe aus einem Gemisch nehrerer Substanzen bestand, und aus denselben Gründen, ie beim kohlensauren Chromoxyd, stellte er einen Niederchlag dar, indem er Alaunlösung in kohlensaures Natron oss, bis die alkalische Reaction nur noch schwach war. Er hielt folgende Resultate:

	Berechnet		Darst. I.		Darst. II.	
			1.	2.	1.	2.
$_2O_3$	51,4	70,03	70,44	71,06	77,79	77,02
O_2	22	29,97	29,56	28,94	22,21	22,98
	73,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Resultate der Darstellung I stimmen mit der Forel Al_2O_3, CO_2, jedoch nicht die der zweiten Darstellung, as Parkmann auf Rechnung nicht sorgfältig ausgeführn Zugiessens der Alaunlösung setzt. Die Resultate im anzen führen, wie Parkman meint, zu der Annahme, ass die normale kohlensaure Thonerde die Formel Al_2O_3,CO_2 esitzt, analog den kohlensauren Salzen von Eisenoxyd und eryllerde und dem einen kohlensauren Chromoxyd, und rner, dass der Niederschlag, den kohlensaure Alkalien in honerdelösungen hervorbringen, hauptsächlich aus diesem

Carbonat besteht, gewöhnlich indessen vermischt mit mehr oder weniger basischem Salz oder Thonerdehydrat.

4) *Kohlensaure Beryllerde.*

Be_2O_3, CO_2.

Schaffgotsch (Pogg. Ann. I, 83) giebt eine Analyse einer kohlensauren Beryllerde, welche durch Kochen einer Beryllerdelösung in kohlensaurem Ammon gefällt wurde. Er findet 47,53 p.C. Be_2O_3 17,57 p.C. CO_2 und 34,90 p.C. HO, sehr nahe mit der Formel $3.Be_2O_3, 2.CO_2 + 9.HO$ übereinstimmend. Weeren (s. dies. Journ. LXII, 304) giebt Analysen von Niederschlägen, die durch Kochen von Beryllerdelösung in kohlensaurem Ammoniak unter etwas verschiedenen Umständen erhalten wurden und erhält die Formeln: $4.(\dddot{B}e\ddot{C}) + 11\dot{H}$; $3.Be_2O_3 + 2.CO_2 + 10.HO$; $7.Be_2O_3 + 3.CO_2 + 14.HO$. Für einen Niederschlag, erlangt durch kohlensaures Ammon, nicht im Ueberschuss aus einer neutralen Lösung von Beryllerde in Salzsäure, erhält er die Formel $11.Be_2O_3 + 6.CO_2 + 26.HO$

Das Beryllerdesalz, welches der Verf. anwendete, wurde dargestellt durch Auflösung von Beryllerde in einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure und Auswaschen der überschüssigen Säure mit Alkohol. Die angewandte Beryllerde war natürlich von Thonerde und Eisenoxyd befreit worden (Auflösen in anderthalb kohlens. Ammon, Fällen durch Kochen, Wiederauflösen in Actznatron und Wiederfällen durch Kochen). Aus dem Sulfat wurde das Carbonat durch kohlensaures Natron in geringem Ueberschuss gefällt und eben so, wie das kohlensaure Eisenoxyd analysirt. Die Waschwasser der geglühten Beryllerde enthielten keine Beryllerde.

Resultate der Analysen:

	Berechnet		Darst. I. 1.	Darst. I. 2.	Darst. II.
Be_2O_3	38	63,34	63,31	63,57	63,52
CO_2	22	36,66	36,69	36,43	36,48
	60	100,00	100,00	100,00	100,00

Wenn man Beryllerde als BeO ansieht, so stimmen

ese Resultate mit der Formel $3.BeO, CO_2$ (Be = 4,7; 63,40 eO und 36,60 CO_2).

5) *Kohlensaures Uranoxyd.*

Der Niederschlag, den kohlensaures Kali in salpeter- aurem Uranoxyd hervorbringt, hat, mit kaltem Wasser ge- aschen und in der Luft getrocknet, nach Ebelmen Ann. Chim. Phys. V, 189) folgende Zusammensetzung: 3,66 O, 3,87 CO_2 81,98 U_2O_3 und 10,49 HO und ist wahr- heinlich nur ein Gemisch.

Die Niederschläge, die der Verf. analysirte, wurden eils aus dem Sulfat, theils aus dem salpetersauren Uran- xyd durch Fällen mit kohlens. Natron in möglichst gerin- em Ueberschuss dargestellt. Die Methode der Analyse, die ir das kohlens. Eisenoxyd adoptirt wurde, war für diese arbonate nicht anwendbar. Es würde nach dem Glühen der Röhre ein variables Gemisch von Uranoxyd-Natron nd Uranoxydoxydul zurückgeblieben sein. Die Substanz urde daher in einem Strom von Wasserstoff (frei von Koh- nsäure) erhitzt und die Kohlensäure durch ein gewogenes atron-Kalkrohr (das sich sehr empfahl) absorbirt. Das ranoxyd wurde zu Oxydul reducirt, welches keine Koh- nsäure aus dem kohlensauren Natron austreibt.

Der Rückstand der Röhre wurde etwas gewaschen, ann erhitzt, hierauf mit Salzsäure und Chlorammonium zur rockne verdampft und in einem Strom von Wasserstoff hitzt. Nach vollkommenem Waschen wurde er wieder n Wasserstoffgase erhitzt und als UO gewogen (Rose ana- tische Chemie).

Die 3 folgenden Analysen waren von Niederschlägen, s dem salpetersauren Salz erhalten. Die ersten beiden rden getrocknet, der letzte nicht:

	Berechnet		Darst. I. 1.	Darst. I. 2.	Darst. II.
$3.U_2O_3$	432	90,76	91,60	90,29	90,55
$2.CO_2$	44	9,24	8,40	9,71	9,45
	477	100,00	100,00	100,00	100,00

Die 5 nächsten Analysen sind von Niederschlägen, aus n Sulfat erhalten. Der letzte wurde erhalten, indem wefelsaures Uranoxyd in kohlensaures Natron gegossen

wurde: die anderen, wie gewöhnlich, durch Zufügung von kohlensaürem Natron zur Uranoxydlösung.

	Berechnet.		Darst. I.		Darst. II.	
			1.	2.	1.	2.
$3.U_2O_3$	432	95,16	95,52	94,60	94,13	94,68
CO_2	22	4,84	4,48	5,40	5,87	5,32
	454	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Darst. III.
$3.U_2O_3$	94,54
CO_2	5,46
	100,00

Trotzdem die obigen Resultate ziemlich mit den angegebenen Formeln stimmen, hält der Verf. letztere nicht für richtig. Ein Theil von einem der Niederschläge, enthielt nach sehr lange fortgesetztem Waschen mit kaltem Wasser noch Alkali, die Gegenwart von Uranoxydnatron anzeigend (die kohlensauren Salze von Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd enthielten nach dem Waschen mit kaltem Wasser nicht eine Spur Natron. Die kohlensaure Beryllerde enthielt eine Spur, die durch weiteres Waschen wohl zu entfernen gewesen wäre). Dieses Resultat rührt nach dem Verf. höchst wahrscheinlich von der grossen Verwandtschaft des Uranoxyds zu den Alkalien her. Wegen dieser Unreinheit und der Leichtigkeit, mit der alle diese Carbonate Kohlensäure zu verlieren scheinen, sollten die beobachteten Procente geringer sein, als die berechneten; sie sind aber fast immer grösser. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass die Niederschläge Gemische eines weniger basischen Carbonats mit Uranoxyd-Natron darstellen. Die wahre Zusammensetzung des reinen kohlensauren Uranoxyds kann wahrscheinlich aus der Zusammensetzung seiner Doppelsalze mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammon geschlossen werden, worin es nach Ebelmen (Ann. Chim. et Phys. [3] V, 206—208) als U_2O_3, CO_2 existirt. Andrerseits könnte man, da die Salze des Uranoxyds mit den stärkeren Säuren nur 1 Aeq. Säure enthalten, statt 3 Aeq. (wie die übrigen Sesquioxyde) aus der Analogie mit den eben beschriebenen Carbonaten schliessen, dass das kohlensaure Uranoxyd weniger als 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Basis enthalten wird. Die erstere Ansicht hält der Verf. für die wahrscheinlichere.

Aus dem Mitgetheilten ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Alle hier erwähnten Carbonate, mit Ausnahme viel-
icht des kohlensauren Uranoxyds, verlieren leicht beim
uswaschen und Trocknen Kohlensäure. Diesem Umstande
önnen grossentheils die abweichenden Resultate früherer
eobachter zugeschrieben werden.

2) Der Niederschlag, den die kohlensauren Alkalien in
isenoxydsalzlösungen hervorbringen, hat die Zusammen-
etzung Fe_2O_3, CO_2.

3) Der Niederschlag, den die kohlensauren Alkalien in
en violetten Salzen des Chromoxyds hervorbringen, wech-
elt etwas in seiner Zusammensetzung, aber nähert sich
er Formel $Cr_2O_3, 2.CO_2$ und ist wahrscheinlich ein Ge-
nisch dieses mit dem mehrbasischen Salze. Die Resultate
rüherer Beobachter machen es beinahe gewiss, dass der
bige Niederschlag durch Waschen und Trocknen in das
tabilere Salz Cr_2O_3, CO_2 verwandelt wird. Dieses letztere
rird gebildet, wenn die Fällung kochend vorgenommen
rird. Der Niederschlag in den grünen Lösungen von
hromoxyd ist kohlensaures Salz, nicht Oxyd, wie Lefort
ngiebt, und hat wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung
rie der in den violetten Salzen hervorgebrachte Nieder-
chlag

4) Der Niederschlag, den die fixen kohlensauren Al-
alien in Thonerdesalzen hervorbringen, ist von wechseln-
er Zusammensetzung, nähert sich aber der Formel
Al_2O_3, CO_2 und ist wahrscheinlich ein Gemisch dieses mit
inem mehrbasischen Salze. Sowohl in diesem Fall, als
uch was das kohlensaure Chromoxyd anbelangt, kann das
ormale Salz fast frei von basischen Verbindungen gewon-
en werden, wenn die Lösung des Thonerde- oder Chrom-
xydsalzes in die Lösung des kohlensauren Alkalis, statt
mgekehrt, gegossen wird, so dass immer das Alkali im
eberschuss ist.

5) Der Niederschlag, den die kohlensauren Alkalien in
en Beryllerdesalzen hervorbringen ist $= Be_2O_3, CO_2$.

6) Der Niederschlag, den die kohlensauren Alkalien in
ranoxydlösungen hervorbringen ist zweifellos ein Gemisch
on Uranoxyd-Alkali und kohlensaurem Uranoxyd. Das letz-
ere würde, wenn es rein zu erhalten wäre, wahrscheinlich

die Zusammensetzung U_2O_2, CO_2 besitzen, in welchem Zustande es nach Ebelmen in seinen Doppelsalzen mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak existirt.

Schliesslich ist zu bemerken, dass keins von diesen kohlensauren Salzen mit der Theorie von Berzelius harmonirt, wonach in den neutralen Salzen die Zahl der Säureatome der Zahl der Sauerstoffatome in der Basis entspricht.

XIV.
Notizen.

1) Chemische Notizen von Franz Stolba in Prag.

Ungewöhnlich grosse Zinkkrystalle.

Durch Anwendung jenes Verfahrens, dessen ich mich zur Krystallisation des Bleis bediente (Dingler's polyt. Journ. 1862), [nämlich das eben geschmolzene Metall in eine Pappschachtel auf schwer verbrennliches Papier auszugiessen, ruhig stehen zu lassen, und sobald die Krystallisation stattgefunden hatte, den noch flüssigen Antheil des Metalls durch Neigen der Schachtel abfliessen zu lassen], erhielt ich unlängst mit käuflichem Zink ungewöhnlich grosse Zinkkrystalle. Diese bildeten sehr flache vollkommen ausgebildete hexagonale Pyramiden von sehr rauher Oberfläche, deren Kantenlänge 6—7 Mm. betrug. Senkrecht auf die Hauptaxe waren die Krystalle vollkommen spaltbar. An einigen derselben sassen feine glänzende hexagonale Zinknadeln. Da das eben erstarrte Zink sehr brüchig ist, so braucht man es nur fallen zu lassen, damit sich die gebildeten Krystalle ablösen.

Künstliche Bleiglanzkrystalle

kann man leicht in prachtvollen Krystalldrusen erhalten, indem gepulvertes Schwefelblei mit Kreidepulver gemischt und in einem Schmelztiegel zur Rothgluth erhitzt wird.

Nach dem langsamen Erkalten findet man die Wände mit sehr deutlichen Krystallen überzogen. Offenbar wurde die Sublimation durch die ausgetriebene Kohlensäure ermittelt.

Die Einwirkung der Normalkalilauge auf Glasgefässe.

Jedesmal, so oft ich Normalkalilauge bereitete, habe ich die Bemerkung gemacht, dass das Glasgefäss nach etwa einem halben Jahre voll Sprünge war, die stets zunahmen und dem Glase endlich das Ansehen des im glühenden Zustande im Wasser geschreckten gaben.

Bei dem Umstande, dass die Normalkalilauge Sprünge im Glase rasch erweitert und vermehrt, und dass ferner sehr viele Glasgefässe bei sehr sorgfältiger Beobachtung unmerklich feine Sprünge wahrnehmen lassen, glaube ich annehmen zu müssen, dass diese unangenehme Erscheinung davon herrührt, dass die auf das Glas des Sprunges mechanisch und vielleicht auch chemisch wirkende Kalilauge denselben erweitert und so deutlich wahrnehmbar macht.

(Es scheinen nur gewisse Glassorten der Zerstörung durch verdünnte Alkalilauge unterworfen zu sein. Mohr (Titrirmethode, 2. Aufl., p. 63) hat im Gegensatze zu des Verf. Beobachtungen gefunden, dass Natronlauge die Büretten leicht zerstört und wendet desshalb Kali statt Natron zur Bildung der alkalischen Normalflüssigkeit an, indem seinen Beobachtungen zufolge Kali das Glas weniger als Natron angreift. „Die Ursache dieses Unterschiedes", sagt er, „ist noch nicht aufgefunden". An den in meinem Laboratorio benutzten Büretten ist niemals eine besonders zerstörende Einwirkung der Natronlauge bemerkt worden.

Erdmann.)

---

2) Verbindungen des Schwefeleisen mit Stickoxyd.

Die von Roussin zuerst beobachteten eigenthümlichen Verbindungen, welche er Doppel-Nitrosulfurete nennt (s. dies. Journ. LXXIII, 252) hat neuerdings Dr. Porczinsky (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 302) zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht, deren Resultate zwar in Bezug auf Gewinnungsart und physikalische Eigenschaften,

nicht aber in Bezug auf chemische Zusammensetzung der erhaltenen Producte mit dem Roussin's übereinstimmt.

Ausser der von Roussin angewandten Darstellungsmethode hat der Verf. eine andere vortheilhaftere aufgefunden: man sättigt Eisenoxydulsalzlösung völlig mit Stickoxyd, versetzt sie mit Natriumsulfhydrat bis zur neutralen Reaction und erwärmt bis 100° C. Die vorsichtig filtrirte schwarzbraune Flüssigkeit liefert beim Abdampfen schöne büschelförmig gruppirte Krystallnadeln, die zur Reinigung wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Die so gewonnenen perlglänzenden monoklinischen Tafeln sind äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich und zerfliessen in Aether; rein zersetzen sie sich an der Luft nur langsam, unrein entwickeln sie schon nach 24 Stunden Stickoxyd. Bei 115° erleiden sie keine Gewichtsveränderung, bei 160° verglimmen sie. Sie bestehen, bei 100° getrocknet, aus $Fe_3, S_3, 2\ddot{N}, 2\dot{H}$.

		Berechnet.
Fe	39,90	40,00
S	21,04	22,87
$\ddot{N}$	28,69	28,56
$\dot{H}$	8,22	8,57

Der Verf. bildet daraus die Formel $FeS, Fe_2S_2(\ddot{N})_2 + 2\dot{H}$ und nennt die Verbindung *nitroschwefeleisensaures Schwefeleisen*. Das damit identisch sein sollende Eisenbinitrosulfuret Roussin's besteht aus $FeS\ddot{N} + Fe_2S_3\ddot{N} + HS$ (ohne durch Analysen belegt zu sein).

Säuren zersetzen diese Verbindung unter Schwefelwasserstoffentwickelung, die braune Farbe der Lösung verschwindet aber erst beim Erwärmen. Neutrale Salze der Alkalien und Erden sind ohne Einwirkung, die der schweren Metalle, namentlich der aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren, zersetzen die Verbindung, indem das Schwefelmetall des zugesetzten Salzes niederfällt, Eisen in Lösung bleibt und Stickoxyd frei wird.

Durch Aetzkali wird die Lösung des nitroschwefeleisensauren Schwefeleisens zerlegt, es scheidet bei fortdauerndem Kochen Eisenoxyd aus ohne Ammoniakent-

wickelung, dagegen mit Ammoniakentwickelung, wenn viel Aetzkali in stürmischem Kochen zugesetzt wird. Aus dem eingedampften Filtrat setzen sich unter der Luftpumpe schöne schwarze klinorhomboidische Krystalle ab, die an der Luft sich sogleich mit Eisenoxyd bedecken, bei 100° C. 16,5 p.C. Wasser verlieren und stärker erhitzt ziemlich heftig explodiren. Sie lösen sich in gleichen Theilen Wassers, schwerer in Alkohol und gar nicht in Aether. Ihre Zusammensetzung entspricht wasserfrei nahezu der Formel K, Fe_2, S_3, N_2, welche der Verf. so gruppirt: $KS, Fe_2S_2\ddot{N}_2$, in 100 Th.:

		Berechnet.
Fe	28,417	27,58
S	21,405	23,64
K	18,385	19,21
$\ddot{N}$	30,080	29,55

Dieses nitroschwefeleisensaure Schwefelkalium wird durch Aetzalkalien nicht verändert, durch Säuren aber je nach deren Concentration und Natur in verschiedene Producte zerlegt. Unter diesen ist eines ein kaffeebrauner Niederschlag, der bald nach seiner Abscheidung in Schwefelalkalien sich wieder löst und das ursprüngliche Salz bildet.

---

3) Ueber das Verhalten des Sulfocyankaliums zu Molybdänsalzen und über die Nachweisung der Molybdänsäure.

Von C. D. Braun zu Wiesbaden.

Das Sulfocyankalium besitzt bekanntlich die charakteristische Eigenschaft, mit Eisenoxydsalzlösungen dunkelrothe Färbungen hervorzurufen, was Berzelius veranlasste, diese Verbindung Rhodankalium zu benennen; auch die Molybdänoxyde in salzsaurer Lösung mit Sulfocyankalium bringen ähnliche Färbungen hervor. Die blutrothe Farbe, welche das Sulfocyankalium mit Eisenoxydsalzlösungen bildet, rührt von der Bildung eines Sulfocyaneisens her, dessen Zusammensetzung $Fe_2(CyS_2)_3 + 3$ aq. durch C. Claus

bekannt geworden ist. Die Färbungen, welche das Sulfo
cyankalium in Molybdänoxydsalzlösungen hervorbringt, habe
wahrscheinlich in der Bildung löslicher Sulfocyanide ihre
Grund, die den Oxyden Mo_2O_3 und MoO_2 entsprechend z
sammengesetzt sein werden, also $Mo_2(CyS_2)_3$ und $Mo(CyS_2$

Fügt man zu der bräunlichen Lösung von Molybdä
sesquioxydul in Salzsäure, welches nach **Blomstrand**
die Zusammensetzung Mo_2O_3 besitzt und durch eine ei
fache Reduction der Molybdänsäure zu erhalten ist, conce
trirte Sulfocyankaliumlösung, so erhält man eine rothgell
Flüssigkeit, die sich allmählich dunkler färbt und endli
carminroth erscheint. Aber nicht allein in einer reine
Molybdänsesquioxydullösung bildet sich das Sulfocyanm
lybdän, sondern man kann diese Verbindung auch in d
lasurblauen Lösung von molybdänsaurem Molybdänoxy
welche man durch Digeriren einer salzsauren Molybdä
säurelösung mit Kupferdrehspähnen erhält, hervorrufen, i
dem man nebst Sulfocyankalium etwas reines Zink zu dies
Lösung giebt. Auch in der salzsauren Lösung von M
lybdänoxyd (MoO_2) bringt Sulfocyankalium eine rothe Fä
bung hervor, welche andeutet, dass auch ein diesem pr
portional zusammengesetztes Molybdänsulfocyanid existi
Mit einer concentrirten salzsauren Molybdänsäurelösu
giebt Sulfocyankalium keine rothe Färbung; die Flüssigk
wird nur gelb gefärbt, was aber in der gleichzeitigen B
dung von Persulfocyansäure begründet sein mag. Lä
man jedoch auf diese Mischung, die, wie wir später seh
werden, sehr verdünnt sein kann, nascirenden Wassers
wirken, so dass die Molybdänsäure zu molybdänsaurem M
lybdänoxydul oder Molybdänsesquioxydul ($3.MoO, Mo$
$= 2.Mo_2O_3$) reducirt wird, so erscheint nach einigen Mi
ten eine intensiv carminrothe Farbe, wodurch uns die Mö
lichkeit gegeben wird, noch in sehr verdünnten Lösung
Molybdänsäure nachzuweisen. Zu dem Ende fügt man
der fraglichen Flüssigkeit ein Körnchen reines Zink, dan
einige Tropfen einer concentrirten Lösung von Sulfocya
kalium und schliesslich tropfenweise etwas Salzsäure oc

*) Dies. Journ. LXXI, 645.

Schwefelsäure, so dass nur eine schwache Wasserstoffentwickelung erzeugt wird. Ist Molybdänsäure nur in einigermaassen erheblicher Menge vorhanden, so entsteht jetzt eine schöne carminrothe Farbe. Um die Empfindlichkeit dieser Probe nachzuweisen, habe ich einige Versuche angestellt und lasse diese hier folgen:

1) 1 Grm. Molybdänsäure wurde in etwas Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit alsdann auf 1000 C.C. mit Wasser verdünnt. 1 C.C. dieser Flüssigkeit enthielt somit 0,001 Grm. MoO_3. Zur Prüfung wurden 5 C.C. = 0,005 Grm. MoO_3 angewandt. Nach Zusatz von Zink, Sulfocyankalium und Salzsäure wurde die Flüssigkeit dunkelcarminroth gefärbt.

2) 10 C.C. der Lösung 1. enthaltend 0,01 Grm. MoO_3 wurden mit Wasser auf $\frac{1}{4}$ Liter gebracht. 1 C.C. enthielt somit 0,00004 Grm. MoO_3. Angewandt wurden 5 C.C. = 0,0002 Grm. MoO_3. Nach angegebener Weise geprüft, entstand eine dunkelrosenroth gefärbte Flüssigkeit.

3) 20 C.C. der Lösung 2. enthaltend 0,0008 Grm. MoO_3 wurden mit Wasser auf $\frac{1}{4}$ Liter verdünnt. 1 C.C. dieser Flüssigkeit enthielt somit 0,0000032 Grm. Molybdänsäure. Angewandt wurden 5 C.C. = 0,000016 Grm. Die Flüssigkeit wurde, nach angegebener Weise behandelt, noch deutlich rosenfarben.

Dieser Versuch zeigt, dass auf angegebenem Wege noch $\frac{1}{100000}$ Molybdänsäure nachzuweisen ist — eine Menge — welche weder durch Gallussäure noch durch Ferrocyankalium oder die übrigen Reagentien aufzufinden ist. Die Farbenreaction ist jedoch keine constante, denn nach einiger Zeit verschwindet die rothe Farbe der Flüssigkeit wieder und man erhält je nach der vorhandenen Menge Molybdänsäure eine braune oder schwachgelbe Lösung, welche wahrscheinlich durch den gleichzeitig mit entbundenen Schwefelwasserstoff hervorgerufen wird.

Das Sulfocyanmolybdän ist in Aether*) sehr leicht lös-

*) Als ich eine Salzsäure enthaltende concentrirte Sulfocyanmolybdänlösung in Aether auf dem Wasserbade zur Trockne brachte, erhielt ich eine glänzend violettschwarze, krystallinische Masse, welche in hohem Grade den lauchartigen Geruch des Sulfocyanäthyls zeigte, dessen Bildung unter den obwaltenden Verhältnissen leicht erklärlich ist. Von Aether wird diese schwarze Substanz,

lich, dagegen löst es sich nicht in Chloroform oder Schwe felkohlenstoff. Die concentrirte ätherische Lösung ist wi die wässrige dunkelcarminroth gefärbt, die sehr verdünnt jedoch gelb bis rothgelb. Wurde zu der in Versuch 3 e wähnten Flüssigkeit nach Zusatz von Zink, Sulfocya kalium und etwas Salzsäure Aether hinzugefügt und ur geschüttelt, so nahm die Aetherschicht noch eine deutlic röthlichgelbe Farbe an, während diese bei Versuchen m den Lösungen 1 und 2 mehr oder weniger carminro erschien.

Da Eisenoxydlösungen und auch Untersalpetersäu (Chem. Centralbl. 1852, 303) mit Sulfocyankalium roth Flüssigkeiten bilden, so kann die Empfindlichkeit der Mo lybdänsäurereaction bei Gegenwart dieser Verbindunge beeinträchtigt werden, und bei sehr verdünnten Lösunge ist diess auch in der That der Fall. C. Claus hat nu beobachtet, dass Oxalsäure und Phosphorsäure das Sulfo cyaneisen zerstören und man bei Gegenwart dieser Körpe mit Sulfocyankalium in Eisenoxydlösungen keine roth Färbung erhält. Analog verhält sich auch Oxalsäure zu dem Sulfocyanmolybdän in verdünnten Lösungen, in con centrirten dagegen geht die carminrothe Farbe nur in ein rothgelbe über. Freie Phosphorsäure, welche das Sulfo cyaneisen sofort zerstört, wirkt auf die concentrirte Lösun des Sulfocyanmolybdäns nicht ein. Die rothe Färbung, di Untersalpetersäure in Sulfocyankaliumlösung erzeugt, ve schwindet durch Zusatz von Harnstoff oder Alkohol un ebenso wie die Eisenreaction auch durch Oxalsäure un Phosphorsäure. Soll daher in einer Flüssigkeit, welch neben Molybdänsäure auch Eisenoxyd oder Untersalpete säure enthält, die Molybdänsäure auf angegebene Weis noch mit Deutlichkeit erkannt werden, so muss man durc Zusatz von Salzsäure die Untersalpetersäure in der Wärm zersetzen, alsdann etwas Phosphorsäure hinzufügen und d Flüssigkeit wie angegeben weiter behandeln.

welche beiläufig höchst hygroskopisch ist, wieder mit carminroth oder dunkelrothgelber Farbe gelöst, während sie Wasser unt Hinterlassung eines kleinen Rückstandes mit dunkelchromgrün Farbe aufnimmt.

XV.
Ueber die acidimetrische Bestimmung der Kieselfluorverbindungen des Kaliums, Natriums und Wasserstoffs.

Von

Franz Stolba in Prag.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über einige Kieselfluorverbindungen, beschäftigte ich mich auch mit der quantitativen Bestimmung des Kieselfluor-Kaliums, -Natriums und -Wasserstoffs mittelst Acidimetrie, sowie auch mit einer hierauf beruhenden indirecten Bestimmung des Kaliums und Natriums aus ihren Kieselfluorverbindungen, deren Resultate sich in Folgendem zusammengestellt finden.

Da die besonders wichtige Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure mittelst Maassanalyse, auf jener des Kieselfluorkaliums gänzlich beruht, so muss diese vorher betrachtet werden.

Die acidimetrische Bestimmung des Kieselfluorkaliums.

Das eigenthümliche Verhalten des Kieselfluorkaliums gegen Kalilösung, das man bei Gegenwart von Lakmustinctur oder eines ähnlichen Indicators leicht beobachten kann, bietet ein bequemes Mittel dar, die Quantität desselben acidimetrisch zu bestimmen.

Um dieses Verhalten näher zu studiren bediente ich mich zunächst einer kaltgesättigten Lösung dieses Salzes, welche in 1000 Theilen bei einer Dichte von 1,0006 (17° C.) nur 1,02 Theile des Salzes enthielt.

Wurde eine grössere Menge der Lösung etwa 20—50 C.C. mit etwas Lakmustinctur versetzt und nun tropfenweise Normalkalilauge zugesetzt, so zeigte sich folgendes.

Die ersten Tropfen änderten die saure Reaction nicht, dann trat vorübergehend die alkalische Reaction ein, welche jedoch der sauren rasch weichen musste, ähnlich wirkten die folgenden Tropfen, nur dass die Zeitdauer des

Wiedereintretens der sauren Reaction immer länger wurde, selbst mehrere Minuten dauerte, schliesslich blieb die Reaction alkalisch.

Aus diesem Verhalten der Kieselfluorkaliumlösung in *der Kälte* ist ersichtlich, dass der stattfindende Process hierbei längere Zeit zu seiner Vollendung bedarf. Viel bequemer und rascher lässt sich jedoch mit einer heissen Lösung arbeiten, denn man kann alsdann in einigen Secunden die Reaction bleibend alkalisch machen und sich überzeugen, dass die Menge der verbrauchten Kalilösung der Quantität der Lösung selbst dann genau proportionirt ist, wenn dieselbe mit Wasser verdünnt wurde. Das Kieselfluorkalium besitzt, wenn man für die Kieselsäure die Formel SiO_2 gelten lässt, die Formel $KFl, SiFl_2$. Da es nun bekannt ist, dass das Kieselfluorkalium von einer genügenden Menge einer Kalilösung in Fluorkalium und Kieselsäure umgewandelt wird, d. h. dass $KFl, SiFl_2 + 2.KO = 3.KFl + SiO_2$, so war vor allem anderen festzustellen, an welcher Erscheinung man das Ende der vollständigen Zerlegung zu beurtheilen habe. Da man dem Fluorkalium eine alkalische Reaction zuschreibt, so war zwar ersichtlich, dass man sich an die alkalische Reaction der Lösung halten müsse, nicht aber an welches Stadium derselben. Wie sich jedoch aus dem Folgenden ergeben wird, zeigte der Versuch, dass man sich an den Punkt des Eintrittes der alkalischen Reaction zu halten habe. Setzen wir das Aequivalent des Si = 14,81, so ist das Aequivalent des $KFl, SiFl_2$ = 110,92; das KO = 47,11, also 2.KO = 94,22, und hieraus ergiebt sich sogleich, dass unter der Voraussetzung, der Process gehe genau nach obiger Gleichung vor sich, 1 C.C. Normalkalilauge = 0,04711 Grm. KO, genau 0,05546 Grm. Kieselfluorkalium entsprechen müsse.

Um diese Zahlen durch den Versuch zu prüfen, wurden 0,5 Grm. des vollkommen reinen und trocknen Salzes abgewogen, mit 100 C.C. kochenden Wassers übergossen, Lakmustinctur zugesetzt und nun Normalkalilauge aus der Bürette bis zum Eintritt der alkalischen Reaction mit der Vorsicht zugesetzt, die Bürette vor den aufsteigenden heissen Dämpfen durch einen durchbohrten Schirm von Pappen-

leckel zu schützen. Um das noch am Boden des Gefässes befindliche Salz in Lösung zu bringen, wurde unter Umrühren zum Kochen erhitzt und zu der abermals sauer gewordenen Flüssigkeit noch so lange Kalilauge vorsichtig zugesetzt, bis die Reaction *eben alkalisch wurde und auch bei längerem Kochen alkalisch blieb.* Ich verbrauchte bei diesem und zwei anderen Versuchen mit 0,5 Grm. Salz, wobei 200 u. 300 C.C. Wasser angewendet wurden, genau 9 C.C. Normalkalilauge, woraus sich 0,49914 Grm. des Salzes statt 0,5 berechnet.

Gleich günstige Resultate haben mir zahlreiche andere Versuche an sehr verschiedenen Mengen des Salzes ergeben und gelehrt, dass man sich, wie eben erwähnt, an den Punkt des Eintrittes und Verbleibens der alkalischen Reaction in der kochendheissen Flüssigkeit zu halten habe. Das Kochen der Flüssigkeit ist nicht allein nothwendig, um das Salz rascher zu lösen und die Zerlegung zu beschleunigen, sondern bietet auch noch den Vortheil, den Eintritt der alkalischen Reaction bis auf 1 oder 2 Tropfen genau aus dem deutlichen Uebergange von violett in blau beurtheilen zu können, was bei kalten oder wenig warmen Flüssigkeiten bei dem Lakmuspigment seine Schwierigkeiten hat, da man oft um $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ C.C. im Zweifel ist.

Die ausgeschiedene Kieselsäure setzt sich bei grösseren Salzmengen in violett gefärbten Flocken ab, denen sich diese Farbe durch Auswaschen sehr schwer entziehen lässt, und um hierdurch nicht getäuscht zu werden, ist es nothwendig, die Farbe der *oberen klaren* Flüssigkeit zu beachten und die genügende Menge Wasser anzuwenden. Aus schwachen Lösungen setzt sich die Kieselerde nach dem Erkalten an den Wänden des Becherglases gallertartig ab. Unter Umständen ist es bequemer die heisse Lösung mit Normalkalilauge zu übersättigen, und nachdem die Zerlegung durch Kochen begünstigt rasch vor sich gegangen war, den Ueberschuss des Kalis durch gleichwerthige Säure hinwegzunehmen. Das Resultat ist genau dasselbe wie mit vorsichtig angewandter Normalkalilauge allein.

Feuchtes am Filter befindliches Kieselfluorkalium wird bestimmt, indem man das Filter in der Flüssigkeit in Theile

trennt, zum Kochen erhitzt, fleissig umrührt und wie oben verfährt.

Wie aus dem Früheren folgt, lässt sich das Kieselfluorkalium maassanalytisch mit Genauigkeit bestimmen, und obgleich eine solche Bestimmung vor jener auf gewichtsanalytischem Wege zuweilen keinen grossen Vorzug bieten wird, so ist sie für das Spätere von Wichtigkeit.

Acidimetrische Bestimmung des Kieselfluornatriums.

Das ähnliche Verhalten und die analoge Formel des Kieselfluornatriums lassen mit Bestimmtheit voraussehen, dass die Zerlegung dieses Salzes in gleicher Art wie beim Kaliumsalz vor sich gehen werde.

Der Formel $NaFl, SiFl_2$ entspricht das Aequivalent 94,81, und hieraus berechnet sich für 1 C.C. Normalkalilauge der Factor 0,047405.

3 Versuche mit je 0,5 Grm. des reinen Salzes lieferten mir 0,50012, 0,50012 und 0,5010 Grm. statt 0,5, und haben gezeigt, dass man sich auch hier an den Eintritt der alkalischen Reaction zu halten habe.

Die folgenden Versuche habe ich mit einer Zehntel-Normalkalilauge angestellt und folgende Resultate erhalten:

Genommen. Grm.	Erhalten. Grm.
0,005	0,00464
0,010	0,0088
0,020	0,0203
0,050	0,0511
0,100	0,1014
0,200	0,2024
0,500	0,5034

Obgleich alle diese Resultate befriedigend sind, so ergiebt sich doch, dass eine Zehntel-Normalkalilauge bei Anwendung von Lakmustinctur, nur für kleinere Mengen unter 0,2 Grm. vortheilhaft ist, weil man die Bürette nicht mehrmal zu füllen braucht, und weil die Lakmustinctur bei dieser Verdünnung der Kalilauge an Empfindlichkeit einbüsst.

...trische Bestimmung des Kieselfluornatriums neben dem ...uorkalium oder indirecte Bestimmung des Kaliums und Natriums aus ihren Kieselfluorverbindungen.

...at man ein gewogenes Gemenge von Kieselfluor-...n und -Natrium, und man ermittelt die Menge der ...kalilauge, welche dasselbe zu seiner Zerlegung be-...so lässt sich hieraus die Menge der beiden Verbin-...n mit Zuhülfenahme einer Formel berechnen, zu wel-...iese Betrachtung führt. Es ist das Fluor des Fluor-..., welches sich mit dem Kalium der Kalilauge zu ...alium verbindet, wesshalb ich es hier *wirksames Fluor* ...n will. Die Menge dieses wirksamen Fluors berech-...h nach der Formel $KFl, SiFl_2 + 2.KO = 3.KFl + SiO_2$. ... 2 Aeq. wirksamen Fluors 2 Aeq. KO entsprechen, ...spricht je 1 Aeq. einem, d. h. jedem C.C. Normal-...ge, entsprechen 0,019 Grm. wirksames Fluor.

...s sei nun b das Gewicht der beiden Kieselfluorver-...gen, worin x das Gewicht des Kieselfluorkaliums,

y das Gewicht des Kieselfluornatriums,

...offenbar $x + y = b$. . . . . (1.)

...ndet man in dem Salzgemenge aus der Menge der ...achten Normalkalilauge mit Hülfe des Factors 0,019, ...wicht des *wirksamen Fluors* = *a*, so muss dieses *gleich ...m Gewichte des wirksamen Fluors in x und in y*. Nun ... 1 Theil Kieselfluorkalium den 0,342589 Theil seines ...ites wirksames Fluor, also *x Theile* 0,342589 *x*, ...benso 1 Theil Kieselfluornatrium den 0,400801 Theil Gewichtes wirksames Fluor also *y Theile* 0,400801 *y*, ...lglich muss

...39 x + 0,400801 y = a . . (2.) sein, und da nach (1.)

x = b — y, wenn man substituirt

...39 b — 0,342589 y + 0,400801 y = a, d. h.

$$y = \frac{a - 0{,}342589\ b}{0{,}58212} \text{ und}$$

$$x = b - y.$$

...h habe durch Versuche an gewogenen Mengen der Kieselfluormetalle, wenn nicht zu kleine Mengen ...nem derselben genommen wurden, und die Bestim-

mung des wirksamen Fluors mit aller Sorgfalt ausgeführt wurde sehr günstige Resultate erhalten.

So erhielt ich z. B. als 0,818 Grm. Kieselfluornatrium
und 0,210 „ Kieselfluorkalium
genommen wurden, wobei sie 21,05 C.C. Normalkalilauge gebrauchten 0,8205 statt 0,818
0,2075 „ 0,210.

Da sich nun, wie in der letzten Zeit nachgewiesen wurde, das Kalium und Natrium aus ihren Salzen als Kieselfluormetalle vollständig fällen lassen, wenn man die nothwendigen Bedingungen einhält, so hat man in der Anwendung der obigen Formeln ein Mittel, um das Kalium und Natrium aus ihren Kieselfluorverbindungen indirect zu bestimmen.

Man muss nur trachten, die zur Zerlegung des gewogenen Gemenges der beiden Kieselfluorverbindungen nothwendige Menge Normalkalilauge möglichst genau zu treffen. Ich habe auch solche Versuche angestellt und gute Resultate erhalten.

Um aus dem Gewichte *des Kieselfluornatriums* das *Natrium* zu berechnen, ist der *Factor* 0,24259, *für Natriumoxy* 0,32591; um aus dem Gewichte *des Kieselfluorkaliums* das *Kalium* zu berechnen 0,35254, für Kaliumoxyd 0,42467.

Dieses Verfahren der indirecten Bestimmung des Kalium und Natriums dürfte besonders dann angezeigt sein, wenn Säuren zugegen sind, welche wie z. B. die Phosphorsäure die Anwendung der üblichen Methoden erschweren.

Acidimetrische Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Kieselflussäure besitzt die Formel $HFl, SiFl_2$ und folglich das Aequivalent 72,81. Da sie beim Zusammenkommen mit KO zunächst in Kieselfluorkalium verwandelt wird, dessen Quantität sich acidimetrisch ganz scharf bestimmen lässt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass auch die Kieselfluorwasserstoffsäure mittelst Maassanalyse ganz scharf bestimmt werden kann, falls sie nur keine fremden Säuren enthält, was bei der käuflichen oder selbst dargestellten selten der Fall ist.

Nach der Gleichung $HFl, SiFl_2 + 3.KO = 3.KFl + HO + SiO_2$ bedarf 1 Aeq. der Säure 3 Aeq. KO zur Zerlegung und hiernach berechnet sich für jeden C.C. der gebrauchten Normalkalilauge der Factor 0,02427.

Die erhaltenen Resultate stimmen für gleiche Mengen der genommenen Säure vollkommen überein. Verdünnung ist ohne Einfluss.

Auch hier arbeitet es sich am raschesten, wenn die abgewogene Säuremenge mit Normalkalilauge übersättigt, die Flüssigkeit zur Begünstigung der Zerlegung gekocht und der Kaliüberschuss mit gleichwerthiger Säure hinweggenommen wird.

Diese Bestimmungen lassen sich durch solche, ausgeführt auf gewichtsanalytischem Wege, leicht controliren.

Die im Handel hier vorkommende Kieselflussäure fand ich sehr schwach, sie enthielt an $(HFl, SiFl_2)$ 2—4 p.C.

Prag, den 15. Mai 1863.

XVI.
Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen.

Von

L. Pfaundler.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. der Wissensch. zu Wien. Juli 1862.)

Fluorsilber.

Trägt man in wässrige Flussäure frisch gefälltes Silberoxyd bis zum Aufhören der sauren Reaction ein, und concentrirt die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale, so scheidet sich eine Haut von metallischem Silber aus, und bei starker Concentration bilden sich in der Flüssigkeit messinggelbe, flimmernde Kryställchen, die als



schiessen grosse, glasglänz..., ...
Richtung mit einander verwachs(
beim Erhitzen Wasser und etwa
stand über einem Gasbrenner z
bleigraues, hygroskopisches, wa

A. Die krystallisirte f(

Sie ist ziemlich unbeständi
lich, fast wie Chlorcalcium, gieb
ders unter der Luftpumpe, Flussä
sich von ausgeschiedenem Silbe
flächlich in die gelbe Verbindun
durch Abpressen zwischen Pap
freien, da dieses von derselb
Gläserne Gefässe, in denen m
werden geätzt.

Ihre Zusammensetzung ist
die Formel AgFl + 4 Aq.*)
Analysen bestätigen dieselbe.

B. Geschmolzen

Das geschmolzene Fluorsi
hitzt man die wasserhaltigen]
... schmelzenden Bleies

ändigen Fluss, so entweicht in der That dieses Wasser, irkt aber zum Theil auch zersetzend auf das Fluorsilber, ıdem unter Ausscheidung von Silber Flussäure und Saueroff frei werden. Von da an ist das Fluorsilber in verschlosınen Gefässen wenigstens durch Temperaturen, welche unter er Schmelzhitze des Silbers liegen, keiner weiteren Zer-:tzung unterworfen. Nimmt man aber die Erhitzung bei ısem Verschluss des Tiegels vor, so wird die Zersetzung urch den Wasserdampf der Atmosphäre allmählich verollständigt, indem sich nach und nach alles Fluorsilber ach der Gleichung:

$$2.AgFl + H_2O = 2Ag + 2.FlH + O$$

u metallischem Silber reducirt. Schnell geht diese Reuction vor sich, wenn man die Erhitzung auf einem Plandeckel unmittelbar über der Flamme vornimmt. Sie er-)lgt noch vor dem Rothglühen des Deckels, insbesondere n den dünnen Schichten. Hierbei mögen die heissen 'lammengase mitwirken.

Das geschmolzene Fluorsilber ist im Wesentlichen ıgFl, nur enthält es jedesmal metallisches Silber als Vernreinigung. Es ist nicht spröde genug, um gepulvert 'erden zu können, lässt sich vielmehr manchmal in Platten chlagen und wie Blei mit der Scheere schneiden. An der ,uft zieht es sogleich Wasser an und es bilden sich dabei, 'ährend ein Theil zerfliesst, auf der Oberfläche gelbe Krytalle, die unten beschrieben sind.

Die wässrige Lösung zersetzt sich im Dunkeln wie im ichte (gegen welches es übrigens nicht besonders empfind-:h zu sein scheint) ein wenig, wobei Glasgefässe geätzt :rden und sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem lber trübt.

C. Gelbe Krystalle.

Sie entstehen am leichtesten beim Eindampfen der ssrigen Lösung in einer Silberschale, wobei sie aber so t am Boden und den Seitenwänden anhaften, dass sie :ht davon abgelöst werden können. Ein Theil bedeckt loch den Rand der Flüssigkeit und lässt sich in Form n Blättchen, die an der Unterseite häufig schwarz sind,



setzen.

Aus geschmolzenem F
Aufnahme von Wasser unc
findet daher in der Regel
in nicht vollkommen trock
insbesondere an den Bruc
Krystallen überzogen.

Dass hierbei keine Ei
stoffs der Luft stattfindet, g
luftfreien aber mit feuchter
Bildung der Verbindung
feuchter Luft. Auch die
nicht zu isoliren.

Endlich entstehen diese
ringer Menge, wenn man
Verbindung AgFl + 4 Aq.
lässt. Dieselben erhalten hie
Mit Wasser in genügender
sich die gelben Krystalle
oxyd. Von Letzterem schei
Lösung zu gehen. Eine
Kohlensäuregas einen Nied

en Lösungen entsteht, welche nicht stark sauer sind, ferner Entstehung aus dem wasserfreien Fluorsilber unter asseraufnahme und Flussäureabgabe, die durch folgende eichung ausgedrückt werden kann:

$$2.AgFl + H_2O = AgFl.AgHO + HFl.$$

Endlich wird obige Formel noch durch die Analogie t der von Finkener*) aufgestellten, des entsprechenden ıecksilbersalzes Hg_2FlHO unterstützt.

Zu den interessantesten Verhältnissen des gewöhnlichen luorsilbers gehört die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe seinen Silbergehalt an organische Säurehydrate abtritt. Eine nässig concentrirte Lösung desselben mit Lösungen solcher Säuren vermischt, giebt zur Bildung der Silbersalze derselben Veranlassung, welche sofort krystallinisch ausgeschieden werden, und bei der Schwerlöslichkeit der meisten lieser Salze hat man eine fast vollständige Fällung der Säure in der Form ihres Silbersalzes.

In der Regel erstarren die Flüssigkeiten zu einem licken farblosen Krystallbrei, der mit kaltem Wasser abespült und abgepresst, das Salz von fast vollständiger einheit liefert. Durch Umkrystallisiren entfernt man eine ur anhängender Flussäure.

Es wurden eine grosse Anzahl organischer Säuren in ser Weise versucht und mit sehr wenigen Ausnahmen erall derselbe Erfolg erzielt.

Die Erscheinung findet ihre Erklärung in der viel sseren Löslichkeit der Salze in freier Salpetersäure als Flussäure.

Da die bisherige Darstellungsmethode der Silbersalze r organischen Säuren meistens die Anwendung eines deren Salzes derselben erforderte (um durch die Basis e frei werdende Salpetersäure unschädlich zu machen), wird man in den meisten Fällen die Lösung des Fluor-

*) Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1861, p. 21.

silbers zur schnellen und bequemen Darstellung solcher Salze mit Vortheil anwenden können.

Da es nicht unmöglich schien, dass in Folge der Affinität des Silbers zum Chlor und der Unlöslichkeit des Chlorsilbers aus dem chlorsauren Kali mit Fluorsilber eine Sauerstoffverbindung des Fluors erhalten werden könne, so wurden äquivalente Mengen in wässriger Lösung in zugeschmolzenen Glasröhren einer höheren Temperatur ausgesetzt.

Schon bei 100° C. scheidet sich Silber ab, das die Wände schwarz überzieht, Chlorsilber wird nicht gebildet, doch verschwindet das chlorsaure Kali und es entstehen beim Erkalten zweierlei Krystalle, von denen die einen als prismatische, etwas opake Nadeln erscheinen, die anderen gross, dick und ganz durchsichtig sind.

Krystallisirt man die ersteren um, so zeigen sie sich identisch mit chlorsaurem Kali, sowohl in Form als Zusammensetzung.

Die anderen dicken Krystalle haben sich nach den Analysen als ein Doppelsalz von der Zusammensetzung

$$\left[\frac{ClO_3}{K} + \frac{ClO_3}{Ag}\right]$$

herausgestellt.

Die Bildung dieses Doppelsalzes lässt sich durch die Gleichung:

$$AgFl + 2\left(\frac{ClO_3}{K}\right) = \left[\frac{ClO_3}{Ag} + \frac{ClO_3}{K}\right] + KFl$$

ausdrücken. Eine Ausscheidung von Chlorsilber findet nicht statt, wenn man auch die Flüssigkeit auf mehr als 200° C. erhitzt.

Jodsäure und Fluorsilber geben in wässriger Lösung vermischt eine Ausscheidung von jodsaurem Silberoxyd.

Beim Mischen von Bromwasser und einer wässrigen ung von Fluorsilber entsteht sogleich Bromsilber; folg- muss auch ein Aequivalent Sauerstoff entbunden den:

$$2.AgFl + H_2\Theta + 2Br = AgBr + FlH + \Theta.$$

Da eine Entwickelung desselben nur in sehr geringem isse, dafür aber ein sehr starker Geruch nach Ozon rgenommen wird, so war noch zu beweisen, ob der status nascens befindliche Sauerstoff nicht einen Theil Flussäure oxydirt habe.

Flussäure.

Die rauchende, höchst ätzende Flüssigkeit, die man ch Erwärmen von Flusspath mit Vitriolöl und Auffangen kalt gehaltener, trockener Vorlage erhalten kann, wurde allen Beobachtern, mit Ausnahme Luyet's für wasser- Flussäure = FlH gehalten.

Luyet bezeichnet dieselbe*) als ein Hydrat, das mit serfreier Phosphorsäure entwässert werden könne, und nuthet, dass sich das trockne Gas in Glasgefässen über cksilber auffangen lasse, ohne das jene geätzt werden.

Es lässt sich jedoch nicht einsehen, wie die so darge- te Säure noch ein Aequivalent Wasser enthalten könne, doch die Zersetzung des Flusspathes nach der Gleichung

$$2.CaFl + \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\Ca\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2.FlH$$

sich gehen muss.

Der Flusspath kann höchstens hygroskopisches Wasser alten, und auch dieses müsste von der im überschüssig setzten Vitriolöl enthaltenen wasserfreien Schwefelsäure tändig gebunden werden. Dass das Schwefelsäure- at nicht seines Wassers beraubt wird, scheint sicher, a sonst eine Entwickelung von wasserfreier Schwefel- e eintreten müsste, welche nie beobachtet wurde.

Die condensirte Säure könnte also höchstens Spuren Wasser enthalten, die von den nicht ganz vollkommen nen Apparattheilen herrühren könnten.



Säure auf Silicate reagire, es sch
suche mit Wahrscheinlichkeit
unter solchen Umständen, welche
von der Oberfläche des Glases au
stattfinde. Die in dieser Richt
suche ergaben in der That, das
Umständen, welche jede Spur fre
Oberfläche absolut ausschliessen
wenn dasselbe von Vitriolöl benet
wie es scheint, nicht, oder doch
griffen wird.

Auf andere Weise ist es jed
dämpfe durch Glasröhren zu füh
Eintrittsstelle beinahe quantitati

Versuche zur Isolir

Baudrimont giebt an, au
Vitriolöl in Glasgefässen ein
Fluorwasserwasserstoff und Fl
beschreibt dasselbe als ein gelb
und gebranntem Zucker rieche,
... mit Gold sich ve

erfrei ist*), nur ein Gemisch von Flussäure und Chlor- erhalten haben.

Ein Versuch mit dem von Finkener**) dargestellten erfreien Quecksilberfluorür und Brom in zugeschmol- r Glasröhre verlief unter starker Aetzung des Glases; Zersetzung durch Brom war überdiess sehr unvollstän- Ein günstigeres Resultat wäre vielleicht bei diesem bei den folgenden Versuchen in einem Platinapparat rwarten, der geeignet ist, darin unter hohem Druck zu iren.

Reinsch giebt an, beim Erhitzen von Kryolith aFl + Al_2Fl_3), Bleisuperoxyd und zweifach-schwefelsau- Kali ein gefärbtes, bleichendes, nach Untersalpetersäure hendes Gas erhalten zu haben. Hierbei könnte aller- s Fluor frei werden, weil kein Wasserstoff zugegen ist. Wiederholung des Versuchs in einer Platinretorte mit t ganz reinen Materialien erhielt man dasselbe Resultat. frei werdende Gas enthielt nebst Sauerstoff noch Chlor Untersalpetersäure. Bei Anwendung reiner Materialien nur noch eine Spur von Chlor auf, die vermuthlich dem Kryolith stammt. Der von mir untersuchte ent- in der That Spuren davon***).

Leitet man über schmelzendes Fluorsilber, das sich in m Platinschiffchen innerhalb einer Glasröhre befindet, rgas, so entsteht Chlorsilber und Chlorplatin. Die re wird an der erhitzten Stelle geätzt. Eine Methode, rgas zu gewinnen, lässt sich auf diesen Versuch nicht den.

Da das Brom erhitztes Platin nicht angreift und sich gewogener Menge bequem handhaben lässt, so wurde diesem die Zersetzung des trocknen Fluorsilbers ver- t, 4 Grm. Fluorsilber wurden auf einem Platinschiff- geschmolzen und mit 1,7 Grm. Brom in eine 2 Fuss e Glasröhre eingeschlossen.

*) R. Finkener, Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1861, p. 21.

**) Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1860, p. 663.

***) Die Wahrnehmung eines bleichenden Gases mag hier viel- t auf der nämlichen Täuschung beruhen, wie die Beobachtungen A. Vogel und Lampadius, s. Gmelin I, 528 u. 627 unten.



musste ...
sein.

Eine Wiederholung dieses V
senen Plantinröhre wäre desshal

**Die Zersetzung des Fluorsil
tur allein scheiterte an dessen l
sich nicht bei Temperaturen, die
des Silbers liegen. Beim Erhi
Fluorkiesel und Sauerstoff in Fr
tallisches Silber zurückbleibt.**

**Fluorblei und Schwefel wir
Temperaturen, die unter 140
noch stärker in zugeschmolzen
Kieselsäure in die Reaction ein**

**Metallene Gefässe können
des Schwefels nicht angewende**

**Erhitzt man ein inniges
amorphem Phosphor in einer g
Gasbrenner, so wird nur an
Theilen unter Aetzung dessel
der meiste Phosphor destillirt
... Dampf von gewöhnlichen**

Davy und Dumas geben*) an, auf diese Weise ein Phosphorfluorür erhalten zu haben, das sie als rauchende Flüssigkeit beschreiben, dessen Zusammensetzung sie aber durch keine Analyse nachgewiesen haben.

Wenn hierbei Glasgefässe angewendet wurden, so ist wohl kaum wahrscheinlich, dass eine etwa gebildete Phosphorfluorverbindung nicht augenblicklich wieder vom heissen Glase zersetzt worden wäre, da schon das Phosphorchlorid hierbei sich zum Theil mit der Kieselsäure in Chlorsilicium umsetzt. Um so mehr ist diess von der Fluorverbindung zu erwarten, da die Verwandtschaft des Fluors zum Silicium eine so bedeutende ist.

Uebrigens geben auch Gay-Lussac und Thenard**) an, dass Fluorblei von Phosphordampf nur bei Gegenwart von Kieselsäure angegriffen werde.

Ein Phosphorfluorid scheint sich zu bilden, wenn man Fluorsilber im geschmolzenen Zustande den Dämpfen von Phosphorchlorid aussetzt. Das Fluorsilber befand sich auf einem aus Kryolith geschnittenen Schiffchen. Es bildet sich Chlorsilber. Das entstandene Phosphorfluorid wird aber sogleich vom heissen Glase zersetzt.

Auch aus Kryolith konnte durch Brom bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkte des Bleies kein Fluor entwickelt werden.

XVII.
Ueber Eisenoxyd in statu nascenti.

Von

Dr. L. C. Le Voir.

Zur weiteren Feststellung der Ansicht, dass Eisenoxyd bei seiner Bildung das Vermögen hat, Alkalien aus ihren Verbindungen frei zu machen***), kann ich folgende Facta mittheilen:

*) Gmelin I, p. 796.
**) Gmelin I, p. 797.
***) Dies. Journ. LXXXIV, 326.



erst im freien Zustande sehr sch
Nimmt man ein Stück *Emp*
klebt darauf Eisenfeile, welch
strome gut ausgeglüht worden i
einer Lösung von schwefelsaure
die Bleiseife in der Nähe des
nach einigen Tagen kann man
Salzsäure eine Trübung von F
klarer Beweis, dass Kali im fr
wesen ist.

Wenn Eisen in Ackererde
des Meeres rostet, so cementir

Von dem beim Oxydiren
der Sand auf seiner Oberfläch

Dabei werden zugleich or
von dem freien Alkali in H
später wieder Ammoniak eins

Daraus erklärt sich der (
gen Eisenrostarten.

Es ist mir kein in Ac
vorgekommen, das frei von in
und durch Kali nachweisbare

Bis jetzt ist es mir nicht

XVIII.
Zur Desinfection.

Von

Dr. Le Voir.

Der englische Landwirth Mechi, der sich durch seine rossartigen Drain- und Irrigationssysteme so verdient und erühmt gemacht hat, giebt in einem seiner Aufsätze an, ass er die reinigenden Eigenschaften des Dampfes beutzt, um seine grossen Compostkeller oder Zisternen geichlos zu machen. Diess gelingt vorzüglich. Ich habe abei bemerkt, dass man ohne Dampfkessel mit einer Beeckung von stets benetztem Gewebe jeden üblen Geruch egnehmen kann.

Vielleicht ist diess ein bekanntes Factum und dann nke ich die Aufmerksamkeit nur neuerdings darauf, da s zur Benutzung der Fäcal-Stoffe aus den Städten in er Landwirthschaft ein bequemes und ganz kostenloses Desfectionsmittel ist. Ein nasses Tuch wirkt so kräftig desficirend in einem schnellen Luftstrome, dass Schwefelasserstoff, von welchem sich in jeder Minute ein halber ubiccentimeter per Quadrat-Centimeter Tuch darunter entickelt ganz unbemerkbar gemacht wird.

Faulende thierische Abfälle können auch vorzüglich it einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde worin ines Knochenkohlepulver aufgerührt ist, geruchlos geacht werden. Diess scheint mir dem Düngerwerth nicht u schaden.

Leiden, den 20. Mai 1863.



Von

Dr. R. Web

(Aus d. Ber. d. Königl. Preuss. Aka
März 1863.

Die flüchtigen Chlorverbindu
nen sich direct mit salpetriger
Säure zu eigenthümlichen nach ei
sammengesetzten Verbindungen ve
unzersetzt flüchtig und krystalli
jetzt die Verbindungen des Zweif
chlorids, des Chloraluminiums u
den genannten Säuren dargestell
dass auch andere Bichloride und
auch einige Monochloride, ähnlic
werden.

Man erhält die erste Classe
dungen jener Chloride mit salpet
durch Erhitzen von salpetersa
sorgfältig getrockneten Dämpfe
wirken lässt. Die andere Grupp
dem Chlormetalle und aus chlo

›n unter Abscheidung von Metalloxyd zum Theil zer-
und sind, da sie im vollkommen reinen Zustand sich
t herstellen lassen, von constanter Zusammensetzung
t zu erhalten. Besonders leicht veränderlich ist die
nverbindung, welche schon durch die bei ihrer Ent-
ung entwickelte Wärme, selbst bei sorgfältiger Kühlung
iell zersetzt wird.

Stabiler dagegen sind die Verbindungen der Chloride
der substituirten salpetrigen Säure, dieselben sind un-
etzt flüchtig, sie lassen sich sehr leicht isoliren, sie sind
kommen krystallisirt und haben eine constante Zusam-
setzung, welche sich durch eine einfache Formel aus-
ken lässt. Von Wasser werden diese Körper, wie auch
Glieder der ersten Gruppe, unter Entbindung von
koxyd leicht zersetzt, in feuchter Luft zerfliessen sie
h kurzer Zeit. — Im Folgenden sind die bisher darge-
lten Verbindungen einzeln beschrieben worden.

Die Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit salpetriger
re entsteht, wenn man die durch Erhitzen von salpeter-
em Bleioxyd entwickelten, durch Chlorcalcium getrock-
n Dämpfe auf Zinnchlorid einwirken lässt. Unter leb-
er Wärmeentwickelung werden die braunen Dämpfe
dem flüchtigen Chloride aufgenommen; es entsteht ein
r gelber Körper, welcher die Wandungen des Gefässes
em die Einwirkung stattfindet, überkleidet. Der Pro-
ist beendet, wenn die Absorption aufgehört hat, und
n braune Dämpfe über dem Producte sich erhalten.

Der auf diese Weise gebildete Körper ist schwefelgelb
rbt, nicht krystallinisch, er ist sehr zerfliesslich, ent-
elt beim Erhitzen braune Dämpfe, hinterlässt einen
kstand von Zinnoxyd und giebt ein gelbes Sublimat,
em sich Krystalle erkennen lassen, welche aber wahr-
inlich nicht dieser Substanz, sondern der Verbindung
Zinnchlorid mit chlorsalpetriger Säure angehören.
tere Verbindung entsteht neben anderen Producten
ı Erhitzen des salpetrigsauren Zinnchlorids.

Die Analyse dieses Körpers wurde in folgender Weise
eführt; es wurde die Substanz in einem Glasröhrchen
Stöpsel abgewogen, mit dem Rohre in Wasser gebracht



serer Sicherheit die Oxydationss
telt, als diess durch indirecte Be

Für diesen Zweck wurde
eine abgewogene Menge Eisenvit
Zusatz von etwas verdünnter Scl
nachdem die Luft im Kochfläs
verdrängt war, die Substanz mi
bracht, das Kochfläschchen mi
Kork rasch verschlossen, hiera
Stickoxyd zu entweichen began
Kork aufgesetzt und unter Zul
Stickoxyd durch Kochen vollst
oxydirte Eisenvitriol wurde du
titrirt. Die Sauerstoffbestimmu
dungen erfolgten in derselben
liefert genaue Resultate; nur be
chlorid weichen die Bestimmun
diese Verbindung ihrer leichten
von constanter Zusammensetzun
lassen aber den Schluss zu, da
NO_2 enthalten ist.

Es ergaben:

Chlor 42,4 p.C.
Zinn 34,7 „
Sauerst. (an Eisenv. übertragbar) 4,8 „

Die aus Zinnchlorid und chlorsalpetriger Säure beste-
le Verbindung, welche aus Zinnchlorid und den durch
ärmen von sehr concentrirtem Königswasser erzeugten
npfen gebildet wird, ist gelb, sie ist ohne Rückstand
htig und krystallisirt beim Sublimiren in diamantglän-
len Octaëdern. Ihre Zusammensetzung wurde in der
ıer erwähnten Weise ermittelt. Für das hier an Eisen-
iol übertragbare Chlor wurde die äquivalente Menge
Sauerstoff berechnet.

Es ergaben:

0 Substanz	4,190	AgCl	=	53,3	p.C	Chlor,
10	„	0,727 SnO_2	=	29,4	„	Zinn,
5	„	4,353 AgCl	=	53,6	„	Chlor,
5	„	0,776 SnO_2	=	30,4	„	Zinn,
2	„	0,075 O	=	4,3	„	Sauerst (f. Chlor),
0	„	0,077 O	=	3,9	„	„ „

Diese Werthe führen zu der Formel $SnCl_2 + NO_2Cl$,
che erfordert:

Chlor 54,6 „
Zinn 29,8 „
Sauerst. (f. Chlor) 4,1 „

Die Titanverbindungen entstehen wie die analogen
nverbindungen. Das aus Titanchlorid und aus den
npfen des erhitzten salpetersauren Bleioxyds erzeugten
parat ist gelb, es hinterlässt beim Erhitzen viel Titansäure.
Seine Zusammensetzung ist nicht constant, weil es sich
ch die bei seiner Darstellung entbundene Wärme schon
tiell zersetzt.

Dagegen ist die Titanverbindung, welche NO_2Cl ent-
t, sehr leicht im Zustande vollkommener Reinheit zu
eiten, sie bildet tiefgelbe, stark irisirende Krystalle, deren
ammensetzung durch die Formel $TiCl_2 + NO_2Cl$ ausge-
ckt wird. Der analytische Gang weicht von dem für
Zinnverbindungen eingeschlagenen nur dadurch ab, dass
ächst aus der Lösung die Titansäure abgeschieden
rde.



Nach der Formel berechnet s
Chlor
Titan
Sauerst. (f. Chlor)

Chloraluminium und Eisenchl
falls mit den Dämpfen des erhi
oxyds. Die entstandenen Produ
flüchtig, sie wurden nicht gena
bindungen dieser Chlormetalle
entstehen leicht, wenn man die
dem trocknen Dampfstrome der
wasser entwickelten Producte
schmelzen, indem sie sich mit de
entstehen unzersetzt flüchtige Kö
anziehen, leicht schmelzen und
ren. In der Chloraluminiumverl

1,532	Substanz	4,346	AgCl
1,532	„	0,410	Al_2O
1,202	„	3,443	AgC
1,202	„	0,316	Al_2O

Die Formel $Al_2Cl_3 + NO_2C$
Chlor

Chlor	62,3 p.C.
Eisen	24,5 „
Sauerst. (f. Chlor)	3,5 „

Diese Verbindung ist der vorhergehenden sehr ähnlich, ist krystallinisch, leicht schmelzbar, äusserst zerfliesslich.

Chlorsilicium verbindet sich weder mit salpetriger noch t chlorsalpetriger Säure; es zeigt sich gegen diese Kör- r, welche mit dem Chlortitan und Chlorzinn unter so hafter Wärmeentbindung sich vereinigen, völlig indiffe- it und schliesst sich in dieser Beziehung dem Chlorarsen , welches gleichfalls derartige Verbindungen nicht eingeht.

Selenigsäurehydrat.

Die Existenz eines Hydrates der selenigen Säure wurde n Berzelius vermuthet, jedoch wurde das von ihm für gehaltene Product nicht untersucht.

Man erhält das Hydrat sehr leicht, wenn man trockne lenige Säure mit etwa 20 p.C. Wasser befeuchtet und er- tzt. Aus der entstandenen Auflösung scheiden sich nach m Erkalten wasserhelle Krystalle ab, die man mit Fliess- pier abtrocknet und kurze Zeit über Schwefelsäure bringt. ieselben ziehen leicht Feuchtigkeit an, verwittern aber im ɔcknen Raume. Ihre Formel ist $SeO_2 + HO$, sie enthal- n 14 p.C. Wasser. Es wurde in bekannter Weise der lengehalt bestimmt. Dabei ergab sich:

Gefunden.	Berechnet.
Selen 60,3 p.C.	61,15 p.C.
„ 60,4 „	



Die Analyse des zweiac
Journ LXXXVIII, 82), welc
nigt war, hatte ein so abweic
legung von Bunsen's Atomg
und S. W. Johnson sich vc
desselben gemacht haben, ur
aufzufinden (Sillim. Am. Jo

Es wurde das analysir
mit Platinchlorid zerlegt,
waschen, in Wasserstoff gegl
gen. Die Lösung, mit etw
Trockne gebracht, lieferte e
entgegen Bunsen's Angabe
zerfliesslich war. Das Spec
selbe wie das des Bitartrat
Linie nahe bei αLi, welche
vermuthen liess. Daher wu
zureichenden Menge Platin
salz wie vorher behandelt.
so deutlich zeigte, wurde
wiederholt und von 15 Grm
gefällt. Auch hiernach ä
und die rothe Linie gehö
siums.

Da das Cäsiumchlorid

Die Verf. machten folgende vier Bestimmungen:
Chlorcäsium, nach obiger Mittheilung dargestellt, wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.
)ie Filtrate von 1 und 2 wurden vom Silber befreit und vollständig mit Platinchlorid gefällt und aus dem Niederschlag neues Chlorcäsium bereitet, welches zur Analyse 3 diente.
'iltrat von der Analyse 3 mit wiederholt gereinigtem Chlorid vermischt und daraus die Hälfte Cäsium durch Platinchlorid niedergeschlagen u. s. w.
Die Zahlen sind mit Zugrundelegung der Aeq. Ag = ,94 und Cl = 35,46.

1,8371	Grm. CsCl gaben	1,5634	AgCl	=	0,386598	Cl.
2,1295	„ „ „	1,8111	„	=	0,447848	„
2,7018	„ „ „	2,2992	„	=	0,56853	„
1,56165	„ „ „	1,3302	„	=	0,32893	„

Daraus berechnet sich das Aequivalent des Cäsiums Mittel zu 133,036.
Damit stimmen die Analysen des Bitartrats (a. a. O.) überein.
Die Spectrallinien des Cäsiums mit diesem reineren terial; fanden die Verf. nun etwas abweichend von rchhoff und Bunsen, indem sie ausser denen der teren Forscher noch 7 neue beobachteten. Sie geben gegenseitige Stellung derselben genau an nach ihrem ctroskop, welches 1 Flintglasprisma enthält; da aber ht alle Spectralangaben ohne Weiteres für jedes belie- e Flintglasspectroskop vergleichbar sind, so übergehen vorläufig die Zahlenangaben der Scala und begnügen mit einer allgemeinen Skizzirung:
Die Verf. beobachteten 4 rothe Linien links von denen Kirchhoff und Bunsen angeben, eine davon so usend als eine der rothen Linien des (Cäsium-, soll wohl sen) Lithiumspectrums; Kirchhoff's und Bunsen's e Linien sind zu nahe bei einander und zu weit nach ts gezeichnet. Ferner beobachteten sie eine schöne e und zwei unwichtige grüne Linien, die Kirchhoff Bunsen nicht anführen. Nur bei Abwesenheit von icher fremden Beimischung werden die von den Verf.

neu aufgefundenen Linien charakteristisch. Im Ganzen besitzt das Cäsiumspectrum nach ihnen 18 Lichtlinien, davon 7 im Roth, 1 im Gelb (so charakteristisch wie die beiden blauen), 7 im Grün, die übrigen im Blau.

XXI.
Ueber den Einfluss des atmosphärischen Drucks auf einige Verbrennungserscheinungen.

Von

E. Frankland.

(Aus d. *Journ. of the Chem. Soc. XV, 168.*)

Der Verf. giebt zuerst eine kurze Uebersicht über den Zustand unserer Kenntniss dieses Gegenstandes *vor* seinen Versuchen. In seinen klassischen Untersuchungen über die Flamme erwähnt Davy den Einfluss, welchen Verdichtung und Verdünnung der atmosphärischen Luft auf die Verbrennung ausüben. „Die Versuche (*Phil. Transac.* 1817. *p.* 65) zeigen hinlänglich, dass wenigstens innerhalb gewisser Grenzen weder Verdünnung der atmospärischen Luft sonderlich die Wärme der Flamme vermindert, noch Verdichtung dieselbe sonderlich vermehrt.“ An einer anderen Stelle sagt er: „Sowohl die Wärme als auch das Licht von Flammen einer Wachskerze, des Schwefels und des Wasserstoffs wurden in Luft von 4 Atmosphären Druck vermehrt, aber nicht mehr, als durch Hinzukommen von $\frac{1}{3}$ Sauerstoff geschehen würde.“ Und ferner: „Die Intensität des Lichts von Flammen in der Luft wird vermehrt durch höheren Druck und vermindert durch Verdünnung und zwar augenscheinlich in höherem Grade als ihre Wärme.“

Ein französischer Ingenieur Triger erwähnt (*Ann. Chim. et Phys.* (3.) *III*, 234) einige Verbrennungserscheinun-

n in verdichteter Luft, die bei Bearbeitung eines unter
m Alluvium an der Loire gelegenen Kohlenlagers beob-
ıtet wurden. Es musste hierbei eine Sandschicht von
—62½ Fuss Mächtigkeit durchsetzt werden, und um diess
szuführen wandte Triger grosse schmiedeeiserne Cylin-
r (von 3¼ Fuss Durchmesser) an, welche vertikal durch
Sandschicht getrieben wurden, oben zu und unten offen
ıren und in denen durch Druckpumpen beständig Luft
n circa 3 Atmosphären erhalten wurde. Es wurde nun
obachtet, dass die zur Beleuchtung dieser Cylinder an-
wandten Kerzen weit schneller verzehrt wurden als unter
wöhnlichem Atmosphärendruck; ausserdem wurde bei
ıwendung von Talglichtern ein unerträgliches Russen be-
rkt. Ein in Indien stationirter Artillerieofficier Mitchell
ıd, dass die Brennzeit der Bombenzünder durch geringe-
n atmosphärischen Druck auf höheren Stationen bedeu-
ıd vermehrt wurde.

Schliesslich erwähnt der Verf. noch folgende Aeusse-
ng von J. Le Conte (Sillim. *Amer. Journ of Sc. and*
ts (2.) *XXIV*, 317), der zwar selbst über Einfluss des atmo-
ärischen Drucks keine Versuche gemacht hat, aber sich
Beziehung auf die Versuche von Davy, Triger und
itchell folgendermaassen ausspricht: „So befestigt eine
nze Reihe wohlbegründeter Thatsachen in uns diejenigen
hlüsse, zu welchen wir a priori durch Nachdenken ge-
hrt werden, dass nämlich die Energie des Verbrennungs-
ocess durch Verdünnung der Luft vermindert, durch Ver-
chtung vermehrt wird."

Der Art war der Zustand unserer Kenntniss und die
nsichten über diesen Gegenstand, als der Verf. im Herbst
59, wo er mit Dr. Tyndal den Gipfel des Mont Blanc
stieg, einige Versuche über die Wirkung des atmosphä-
chen Drucks auf die Art der Verbrennung von Kerzen
ternahm.

I. Einfluss des atmosphärischen Drucks auf das Maass der Verbrennung.

α) *Von Kerzen.*

Man liess 6 Stearinkerzen in Chamouny 1 Stunde lang brennen und bestimmte genau das Quantum Stearin, welches jede Kerze während dieser Zeit verzehrte: derselbe Versuch wurde in einem Zelte auf dem Gipfel des Mont Blanc wiederholt, wobei die Kerzen vor jedem strömenden Luftzuge sorgfältig geschützt wurden. Es ergaben sich im Mittel folgende Resultate:

Zu Chamouny 9,4 Grm. Stearin pro Stunde.
Gipfel des Mont Blanc 9,2 „ „ „ „

Die nahezu vollkommene Uebereinstimmung dieser beiden Resultate ist nach des Verf. Ansicht durchaus davon entfernt zu beweisen, dass das Maass der Verbrennung von Kerzen gänzlich unabhängig von der Dichte der Luft ist, vielmehr ist es der grossen Temperaturdifferenz von 21° C. zuzuschreiben, dass nur ein so geringer Unterschied sich bemerkbar macht. In künstlich verdünnter Atmosphäre wurde nämlich mit einer Wallrathkerze, die zuerst unter einem Luftdruck von 28,7 Zoll Quecksilber und dann in einer Atmosphäre von 9,0 Zoll Quecksilberdruck brannte, während die übrigen Bedingungen so weit als thunlich identisch waren, folgendes Resultat erhalten:

Bei 28,7 Zoll Quecksilber wurden verzehrt 7,85 Grm. Wallrath.

Bei 9,0 Zoll Quecksilber wurden verzehrt 9,10 Grm. Wallrath.

Es scheint also, obwohl auf diese Versuche, wie Verf. selbst sagt, wegen der ungleichförmigen Verbrennung nicht viel zu geben ist, dass bei geringerem Druck die Verbrennung in atmosphärischer Luft vollständiger ist, wofür im weiteren Verlauf dieses Auszuges auch die Erklärung angeführt werden wird.

β) *Von Zündfäden (time-fuses).*

In einem Briefe vom 6. Januar 1855, wovon ein Auszug in den *Proceedings of the Roy. Soc. Vol. VII*, 316 erschien

eilte Mitchell die Resultate einer Reihe von Versuchen t, welche bewiesen, dass das Maass der Verbrennung von ›mbenzündern auf höheren Stationen einer ziemlichen ›rzögerung unterworfen ist, die er der Verminderung des ıftdrucks zuschreibt, welche nach seiner (offenbar irrthümhen) Ansicht weniger Sauerstoff zutreten lassen soll.

Folgendes sind die Resultate seiner Versuche für 3 ›ll-Zünder.

	Barometerhöhe bei 0° C.	Erhebung über der Meeresfläche.	Brennzeit.
	Zoll.	Fuss.	Secunden.
1. Mittel von 6 Exp.	29,61	—	14,25
2. Mittel von 6 Exp.	26,75	3000	15,78
3. Mittel von 4 Exp.	23,95	6500	17,10
4. Mittel von 2 Exp.	22,98	7300	18,125

Dieselben Resultate in anderer Form giebt folgende ›lbstverständliche Tafel:

Zahlen der Experimente, die unter einander verglichen sind.	Verminderung des Drucks.	Verzögerung der Verbrennung.
	Zoll.	Secunden.
1. und 2.	2,86	1,53
2. und 3.	2,80	1,32
3. und 4.	0,97	1,025

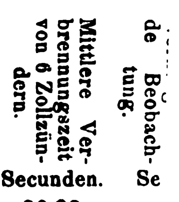
Der Verf. hat die Versuche Mitchell's in einem besonders dazu construirten Apparat wiederholt. Ein groser Eisencylinder wurde einerseits nämlich mit einer Luftumpe verbunden, andererseits mit einem Stück eines Gasohrs, dessen dem Cylinder entgegengesetztes Ende mit iner Vorrichtung verbunden wurde, wodurch das Ende des u entzündenden Bombenbrenners luftdicht in das Gasrohr ineingesteckt werden konnte, während das geschlossene nde des Zünders ungefähr 2 Zoll in die äussere Luft agte. Die Zünder wurden in einem bestimmten Augenlick durch eine galvanische Batterie von 10 Grove'schen ellen angezündet. Um genau den Augenblick festhalten u können, in dem die Verbrennung vollendet war, wurde ie seitliche Höhlung des herausragenden Endes des Zünders bis zur entgegengesetzten Seite durchbohrt: es wurde un vertikal ein dünner Faden durchgezogen, der oben



zeigt.

Die Experimente wurden
der Weise ausgeführt: Nachd
des Gasrohrs gebracht und d
und dem Gasrohr hinreichend
auf gegebenes Signal der Z
derselbe nun fortbrannte, a
Luftpumpe, um irgend eine g
zu verhindern, während ein
dem Augenblick beobachtete,
Das arithmetische Mittel zwi
der Verbrennung und dem
der mittlere Druck betrachte
brannte: aber es ist klar, d
lere Druck nur approximativ
silber sehr regelmässig und
schreitenden Verbrennung fi

Im Mittel wurden folge



ıem Druck ist; vernachlässigen wir aber diess, so ergiebt
h als mittlere Verzögerung eines 6 Zoll- und 30 Secun-
ızünders die Zeit von 1,043 Secunde für jeden Zoll
.ecksilber weniger. Diess Resultat stimmt genau mit
n von Mitchell erhaltenen, wenn wir von denjenigen
ındern absehen, die er in der grössten Höhe verbrennen
ss, und bezüglich derer irgend ein Irrthum untergelaufen
ın muss, vielleicht weil nur 2 Bestimmungen gemacht
ırden sind. Die folgende Tabelle zeigt, wie die Resultate
itchell's mit denen des Verf. übereinstimmen. Da
itchell's Zünder eine Länge von 3 Zoll und eine
'ennzeit von 15 Secunden hatten, hat der Verf. der bes-
ren Vergleichung wegen jene Resultate, wo es nöthig,
.t 2 multiplicirt.

Druck in Zollen Quecksilber.	Mittlere Verbrennungszeit eines 6 Zollzünders. Secunden.	Zunahme der Verbrennungszeit über die letzte Beobachtung. Secunden.	Reduction des Drucks entsprechend der Zunahme an Zeit. Zoll.	Zunahme der Zeit für je 1 Zoll Quecksilber weniger. Secunden.
29,61	28,50	—	—	—
26,75	31,56	3,06	2,86	1,070
23,95	34,20	2,64	2,80	0,943
22,98	36,25	2,05	0,97	2,113

Lassen wir hier die letzte Bestimmung als abnorm
't, so haben wir für je 1 Zoll Quecksilber weniger als mitt-
:e Verzögerung der Verbrennungszeit eines 6 Zollzünders
)07 Secunden, was mit des Verf. Resultat 1,043 nahe
'ereinstimmt.

Für solche Zünder gilt daher das Gesetz: Die Ver-
ennungszeit ist umgekehrt proportional dem Luftdruck.

Für alle praktische Zwecke dürfte folgende Regel, die
r Verf. angiebt, ausreichen: Jede Verminderung des Ba-
meterdrucks um einen Zoll verursacht eine Verzögerung
n 1 Secunde für einen 6 Zoll- oder 30 Secundenzünder
er jede Verminderung des atmosphärischen Drucks um
Zoll vermehrt die Verbrennungszeit um $\frac{1}{30}$.



Zündern andererseits geführt
vereinbar unter einander.
Grund, a priori anzunehmen,
dünnter Luft in geringerem M
That führt der Verf. *schon k*
zu der entgegengesetzten
(worauf ja auch die Experim
ist nämlich; die Erniedrigung
ter Luft. Ob dieser Umstan
tung bei so schwer flüchtiger
u. s. w. ist, erscheint dem
trachtungen und den oben a
die angeführte Beobachtung
Lichter in Luft von 3 Atmosph
als unter gewöhnlichem Dru
dessen Ursache jetzt nur V
können, rührt vielleicht von
Umstände her, unter denen
den. Die beständige Anwe
solchen Cylindern muss na
hältnissmässig hohe Tempe
dann nothwendig ein soger
zeugen muss. Die unvoll
welche ein Licht bei so hoh
des Verf. Ansicht Veranlassu

chieden. Hier kommt die brennbare Substanz erst nachdem sie die Zündkapsel verlassen hat, mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung; ungleich der Kerze enthält hier die Verbindung in sich den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff, und es bedarf nur eines gewissen Wärmegrades zum Entstehen der chemischen Action. Wenn dieser nöthige Wärmegrad gleichzeitig jedem Theile der Zündmasse mitgetheilt würde, so würde das Ganze sich fast augenblicklich entzünden. Dieses tritt nun wirklich bisweilen annähernd ein, wenn durch die Ausdehnung des hölzernen Gehäuses, worin die Zündmasse hineingepresst ist, ein geringer Zwischenraum zwischen dem Gehäuse und seinem Inhalt entsteht, wodurch die Verbrennung sich zwischen dem Gehäuse und der Zündmasse ausbreiten kann. Unter solchen Umständen verbrennt der Zünder mit explosibler Rapidität, und wahrscheinlich rührt das gelegentliche Bersten von Bomben, bevor oder gleich nachdem sie die Kanone verlassen haben, in einigen Fällen von diesem Grunde her. Unter normalen Umständen indessen brennt der Zünder nur innerhalb einer auf seiner Axe senkrecht stehenden Schicht, und die zur vollständigen Verbrennung erforderliche Zeit hängt nothwendigerweise von der Schnelligkeit ab, mit der jede auf einander folgende Schicht der Zündmasse auf die Temperatur erwärmt wird, bei welcher die chemische Zersetzung eintritt. Diese zur Verbrennung nothwendige Wärme wird offenbar von den Verbrennungsproducten der unmittelbar vorhergehenden Schicht geliefert; und das Quantum Wärme, welches so der nächsten noch nicht verbrannten Schicht mitgetheilt wird, muss zum grossen Theil von der Anzahl Theile dieser erhitzten Producte abhängen, welche mit dieser Schicht in Berührung kommen. Da nun ein grosser Theil dieser Producte gasiger Natur ist, so folgt daraus, dass wenn der Druck des umgebenden Mediums vermindert wird, die Anzahl erhitzter gasiger Theile, die sich irgend einen Moment mit der noch unverbrannten Schicht in Berührung befinden, gleichfalls vermindert werden wird. Daher rührt das kleinere Maass von Verbrennung in verdünnter Luft.



dass die Intensität des von ei
Lichtes verhältnissmässig gerin
Theil der Flamme erhob sich n
über dem Dochte, wodurch d
Theiles der Flamme sehr reduci

Nach seiner Rückkehr nacl
Verf. dieses Experiment und be
photometrische Messungen, um
verdünnter Luft abnahm. Wähı
Drucks bis zu einer halben
dass die hauptsächliche Veränd
allmählich der untere blaue u
immer höher in den oberen leu
zieht. Wenn der Druck bis zu
so schreitet das Zurücktreten d
Flamme noch immer fort, aber
und Farbe der Flamme merk
erleiden; die Spitze der Flamı
gerundet und bei 10 Zoll Dru
die Gestalt einer Ellipse an,
Theil, welcher jetzt fast die ga
eigenthümlichen grünen Schein
endlich verschwindet die let
Spitze der Flamme und es bl

rch eine fast luftleere Röhre, die eine Spur Stickstoff
:hielt, strömen liess. Die der elektrischen Entladung so
tgetheilte Färbung ist unzweifelhaft die feinste Reaction
: Anwesenheit von Stickstoff. In beiden Fällen rührt das
ärbte Licht nach des Verf. Ansicht von glühendem
ckstoff her. Unter einem Druck von 4,6 Zoll Queck-
)er füllte eine kleine Gasflamme, die in einem gläsernen
häuse von 1¼ Zoll Durchmesser brannte, das letztere
t vollkommen mit dem eben erwähnten röthlichen Scheine
ı und dehnte sich derselbe zu einer Höhe von fast 3 Zoll
:r der wahren Flamme aus. Die Gasflamme zeigte
rchaus keine Neigung bei diesem geringen Druck zu
·löschen.

Der Verf. versuchte nun photometrische Bestimmungen
r angedeuteten Art mit Kerzenlicht zu machen, jedoch
ne Erfolg wegen der unregelmässigen Verbrennung; eben-
wenig gaben Versuche mit Oellampen befriedigende Re-
tate; jedoch gelang es ihm, mit Leuchtgas einigermaassen
friedenstellende Resultate, zu erhalten, und zwar in fol-
ndem Apparat: Aus einem Gasometer ging das Leucht-
s zuerst durch eine T-Röhre; ein Arm derselben führte
einem Brenner, den der Verf. „als normale Flamme"
zeichnet, und der sich an dem einen Ende eines Bun-
n'schen Photometers befand, während der andere mit
iem Gasmesser communicirte und so eine zweite Flamme
eiste, die der Verf. „die experimentelle Flamme" nennt,
: an das entgegengesetzte Ende des Photometers gestellt
ırde. Die normale Flamme wurde durch einen gläser-
n Cylinder vor Luftströmungen geschützt. Der Recipient
dem der Verf. die experimentelle Flamme unter ver-
iiedenem Druck brennen liess, bestand aus einem glä-
nen Cylinder von 12 Zoll Höhe und 4½ Zoll Durch-
sser; seine Enden waren abgeschliffen und passten luft-
ht auf geschliffene Eisenplatten; zwischen letztere und
ı Enden des Cylinders wurde Leder zwischen gelegt,
den durch die zusammenhaltenden Schrauben erzeug-
Druck gleichmässig zu vertheilen. Die experimen-
e Flamme brannte innerhalb eines gläsernen Schorn-
ns, der sich oben verengerte und luftdicht in einen

Sperrhahn gekittet wurde, welcher den Verbrennungspro-
ducten einen Ausgang öffnete. Ein ähnlicher Hahn befand
sich an der unteren Eisenplatte, um Luft in den Cylinde
zu lassen. Die Atmosphäre innerhalb des Glascylinder
konnte bei jedem Druck von einer Atmosphäre abwärt
durch eine Luftpumpe und ein cylindrisches eisernes Re
servoir von 2¾ Cub.-F. Inhalt erhalten werden. Der Drucl
im Reservoir und in dem damit communicirenden Gla
cylinder wurde durch ein Manometer angezeigt. Die Ve
suche wurden nun in folgender Weise ausgeführt: Die No
malflamme wurde angezündet und das Quantum Gas z
ihrer Speisung auf 0,6—0,7 Cub.-F. pro Stunde reguli
Der absolute Betrag von verbrauchtem Gas war für die
Flamme nicht wesentlich, wenn nur das Quantum Gas un
die Verbrennungsbedingungen während der Dauer irger
einer Versuchsreihe variirte. Es wurde nun der am Gla
schornstein befindliche Hahn geschlossen, der Druck i
Reservoir und Cylinder auf ungefähr 6 Zoll Quecksilb
reducirt, hierauf der an der unteren Eisenplatte befindlic
Luft zulassende Hahn entfernt, durch die entstandene Oe
nung mit einer kleinen Kerze die experimentelle Flamn
(welche aus einer Oeffnung von 1,6 Mm. strömte) angezü
det, der obere Hahn ein klein wenig geöffnet, der unte
dagegen wieder eingesetzt und so weit geschlossen, da
nur der nöthigste Vorrath an Luft durch konnte, währen
der obere Hahn jetzt allmählich ganz geöffnet wurde, u
im Reservoir und Cylinder gleichen Druck herzustellen
Mit dieser Verminderung des Drucks musste natürlic
gleichzeitig die Grösse der Oeffnung vermindert werde
aus der das Gas vom Gasmesser zum Brenner strömte. De
Verf. liess jetzt den Druck bis zu dem Punkte steigen, w
er seine Beobachtungen anstellen wollte: bei diesem Punkt
wurde er durch beständiges Arbeiten an der Luftpump
constant erhalten. Wegen der allmählichen Erwärmun
des Apparates, der die Flamme umgab, wurde die Tem
peratur und also auch die Leuchtkraft derselben nicht u
wesentlich vermehrt, und diess dauerte circa eine Stund
nach welcher Zeit die Leuchtkraft constant wurde. De
Verbrauch an Gas war alsdann auf 0,65 Cub.-F. pro Stund

justirt worden. Sobald nun Constanz der Leuchtkraft eingetreten war, wurden 20 Beobachtungen gemacht. Hierauf liess der Verf. den Druck bis zu demjenigen Punkte steigen, bei welchem die nächsten 20 Beobachtungen gemacht wurden u. s. w. Auch hier wurden 0,65 Cub.-F. Gas pro Stunde, gemessen bei atmosphärischem Druck, verbraucht.

1. Reihe. (Mittlere Resultate).

Leuchtkraft der experimentellen Flamme verglichen mit der Normalflamme = 100. Luftdruck im Recipienten =

6,6" Hg.	9,6" Hg.	14,6" Hg.	19,9" Hg.	24,9" Hg.	29,9" Hg.
1,1	6,5	24,2	63,5	90,0	119,97

2. Reihe.

Leuchtkraft der experimentellen Flamme, verglichen mit der Normalflamme = 100. Luftdruck im Recipienten =

10,2" Hg.	12,2" Hg.	14,2" Hg.	16,2" Hg.	18,2" Hg.	20,2" Hg.	22,2" Hg.	24,2" Hg.	26,2" Hg.	28,2" Hg.	30,2" Hg.
4,3	14,9	23,6	34,9	44,4	56,8	72,9	86,8	95,7	108,6	118,8

Reducirt man diese Zahlen auf eine normale leuchtende Kraft von 100 beim höchsten Druck d. h. dem einer vollen Atmosphäre, so erhalten wir:

1. Reihe.

Druck der Luft im Recipienten in Zollen Quecksilber.	Mittlere Leuchtkraft. Experimentell.	Mittlere Leuchtkraft. Reducirt.
29,9	119,97	100,0
24,9	29,0	75,0
19,9	63,5	52,9
14,6	24,2	20,2
9,6	6,5	5,4
6,6	1,1	0,9

2. Reihe.

Druck der Luft im Recipienten in Zollen Quecksilber.	Mittlere Leuchtkraft. Experimentell.	Mittlere Leu kraft. Reducirt.
30,2	118,8	100,0
28,2	108,6	91,4
26,2	95,7	80,6
24,2	86,8	73,0
22,2	72,9	61,4
20,2	56,8	47,8
18,2	44,4	37,4
16,2	34,9	29,4
14,2	23,6	19,8
12,2	14,9	12,5
10,2	4,3	3,6

Die folgenden Experimente fallen innerhalb (wöhnlichen Schwankungen des Barometers. Um den genauer abzulesen, wurde ein Wassermanometer hie gewandt. Doch sind die Druckangaben im Folgen Zolle Quecksilber bezogen:

3. Reihe, wie vorher auf das normale Maximum bezogen.

Druck der Luft im Recipienten in Zollen Quecksilber.	Mittlere Leuchtkraft. Experimentell.	Mittlere I kraft Reduc
30,2	83,4	100
29,2	79,2	95
28,2	74,7	8'
27,2	70,3	8

Hiernach berechnet der Verf. unter andere Quantität Leuchtgas, deren Leuchkraft für Lor Kerzen wäre, für München nur eine Leuchtk Kerzen, für Mexiko von 61,5 Kerzen besitzen

Die mittleren Resultate der 3 Versuchsre abwärts bis zu 14 Zoll Quecksilber 5,1 p.C. vor kraft bei 30 Zoll Quecksilber als Verminderun kraft für jeden Zoll Quecksilber weniger. T (unter 14 Zoll Quecksilber) weichen die s Resultate sehr ab.

Diess Gesetz gilt jedoch vorläufig nu diesen Versuchen angewandten Qualität v

suchen, die der Verf. mit naphthalisirtem Gas anstellte ebt sich freilich dasselbe Gesetz, auch hier betrug die minderung der Leuchtkraft 5 p.C. für jeden Zoll Queck-er weniger abwärts bis zu 14 Zoll Quecksilber Druck.

β) *Einfluss höheren Drucks.*

Der Verf. hat auch über den Einfluss eines höheren ıcks als des atmosphärischen, auf die Leuchtkraft von mmen angestellt. Die Versuche mit Leuchtgas mussten gegeben werden, weil es ohne Construction eines com-irten Apparates nicht möglich schien, das Gas bis zu ı erforderlichen Grad zu comprimiren und dann unter chförmigem Druck zu entbinden. So musste der Verf. festen und flüssigen Brennmaterialien zurückkehren, hier stellten sich sehr bedeutende Schwierigkeiten ent-en; denn sowie der Druck nur etwas stieg, so fingen ohl Kerzen- wie Oelflammen an, grosse Mengen Brenn-erial unconsumirt abzugeben, und obwohl die Leuchtkraft vermehrt wurde, so geschah diess doch nicht in der se, wie es unter vollkommeneren Verbrennungsbedin-gen hätte eintreten müssen. Der Verf. kam daher auf sinnreichen Einfall, Flammen anzuwenden, die bei ge-ınlicher Temperatur nur schwach leuchteten. So wurde kleine Alkohollampe, die bei gewöhnlichem Druck mit r rein blauen Flamme brannte, sehr leuchtend, als der f. sie einem Druck von 4 Atmosphären aussetzte.

Der Apparat, den der Verf. anwandte, war sehr ähnlich ı vorher beschriebenen; das Gasentbindungsrohr wurde ch eine kleine Lampe ersetzt, und statt des früheren inder ein dickerer (⅝″ dick) von 12″ Höhe und 2″ inne-Durchmesser angewandt. Die Luft wurde durch eine ckpumpe in einem starken Reservoir comprimirt, und municirte mit dem Cylinder diessmal durch den Hahn unteren Platte, während die Verbrennungsproducte ler durch den oberen Hahn entwichen, der aber diess-direct mit der Luft communicirte.

Die Experimente wurden in folgender Weise ausgeführt: obere Deckel des Recipienten (Cylinder) wurde abge-men, das Reservoir mit comprimirter Luft geladen und



der Leuchtkraft der experimen...
war. Nachdem die letztere ungefähr
brannt hatte, wodurch die Tempe
Theile des Apparats constant gewo
Reihe photometrischer Beobachtung
wurde der Austritt der Luft aus der
lich reducirt, während der untere
wurde, um zwischen Reservoir und C
herzustellen. Der durch ein Manom
wurde nun durch schnelleres oder la
der Druckpumpe für die nächsten
Es wurde übrigens in praxi unmög
und derselben Flüssigkeit in der I
suchsreihe über die Differenz eine
nen, indem bei höherer Druckdiffe
Flamme zu rauchen begann.

Wegen all diesen Schwierigke
nur zwischen 1 und 2 Atmosphäre
sultate zu erhalten. Bei diesen I
Lampe mit Amylalkohol gespeist.
bei 1 Atmosphärendruck ziemliche
2 Atmosphärendruck noch nicht r
etwas höherem Druck eintrat. Es

Druck.	Leuchtkraft. Beobachtet.	Berechnet.
1 Atmosphäre	100	100
2 Atmosphären 1)	263,7	253
2 Atmosphären 2)	261,3	253

Weitere Bestimmungen der Leuchtkraft für 3 und 4 Atmosphären lieferten Resultate, die ganz von jenem Gesetz abweichen; doch schenkt der Verf. der Richtigkeit dieser Resultate kein allzugrosses Vertrauen aus schon angegebenen Gründen. Die Lampe wurde in diesen Fällen mit einer Mischung von 5 Th. Aethylalkohol und 1 Th. Amylalkohol gespeist und zeigte bei gewöhnlichem Druck keine sonderliche Leuchtkraft. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Druck.	Leuchtkraft. Beobachtet.	Berechnet.
3 Atmosphären	406	406
4 Atmosphären	959	559

Ueber die Ursache der verminderten Leuchtkraft von Flammen in verdünnter Luft vermuthete der Verf. zuerst, dass der *geringere* Sauerstoffgehalt in einem gegebenen Volumen verdünnter Luft die Ursache sein könnte, indem dadurch entweder Kohletheilchen unverbrannt entweichen könnten oder statt Kohlensäure Kohlenoxydgas gebildet würde, welches letztere durch Erniedrigung der Temperatur eine Verminderung des Lichts bewirken würde. Aber einerseits zeigt sich, wie der Verf. weiter ausführt, bei der Verbrennung einer Flamme in verdünnter Luft durchaus kein Rauch, sondern er verschwindet im Gegentheil bei Verdünnung, wenn er sich vorher zeigte. Eine Untersuchung der Verbrennungsgase zeigte ferner die Abwesenheit von Kohlenoxyd.

	Wallrathkerze, bei gewöhnlichem Druck brennend	Wallrathkerze unter 8 Zoll Quecksilber Druck brennend
	gab:	
N	81,28	81,58
O	11,73	10,30
CO_2	6,99	8,12
CO	0,00	0,00
	100,00	100,00

Hieraus schliesst nun der Verf., dass die Verminderung der Leuchtkraft in verdünnter Luft nicht unvollkommener Verbrennung in irgend einer Form zugeschrieben werden kann. Im Gegentheil macht comprimirte Luft, wie sich aus dem Rauchen ergiebt, die Verbrennung weniger vollkommen.

Als eine zweite Ursache der verminderten Leuchtkraft von Flammen könnte eine mögliche Temperaturdifferenz gedacht werden. Es ist nämlich bekannt, dass wenn man Luft aus einem Reservoir in das Vacuum treten lässt, Temperaturerniedrigung eintritt. Diese in unserem Fall mögliche Temperaturerniedrigung wird aber vollkommen und mehr als vollkommen durch die geringere Abkühlung der Flamme in verdünnter Luft neutralisirt. Ein Platindraht in der That, welcher unter den Recipienten der Luftpumpe gelegt wurde, wurde durch einen galvanischen Strom zu sichtbarer Rothgluth erhitzt; als die Luft allmählich evacuirt wurde, erreichte der Draht allmählich fast die Weissgluth; als wieder Luft zugelassen wurde, trat wieder Rothgluth ein. Die wahre Ursache der geringeren Leuchtkraft von Flammen in verdünnter Luft ist aber nach des Verf. Ansicht in der besseren Mischung des Sauerstoffs und also der vollkommneren Verbrennung (wie bei den Bunsen'schen Brennern und dem Löthrohr) des gasförmigen Brennmaterials zu suchen. Die bessere Mischung des letzteren mit dem Sauerstoff rührt nach des Verf. Ansicht einmal von der grösseren Beweglichkeit der Gase im luftverdünnten Raume und zweitens von der grösseren Oberfläche her, welche die Flamme bei Versuchen im luftverdünnten Raume darbietet; die erstere Ursache ist indessen, wie der Verf. meint, die bei weitem wichtigere. Von der vollkommneren Verbrennung im luftverdünnten Raume rührt es wohl auch her, dass in verdünnter Luft mehr Brennmaterial unter sonst gleichen Umständen verzehrt wird, wie der ganz zu Anfang angeführte Versuch mit den Wallrathkerzen ersehen lässt.

Die Resultate der Untersuchungen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1) Das Brennmaass (*rate of burning*) von Kerzen und anderen ähnlichen Brennmaterialien, deren Flammen von

›r Verflüchtigung und Erglühung brennbarer Substanz in ›rührung mit atmosphärischer Luft abhängen, wird durch :n Druck des umgebenden Mediums (Luft) nicht sonderlich ficirt.

2) Die Brennzeit von sich selbst ernähernden Brenn-aterialien, wie der Artilleriezünder, hängt ab von der :hnelligkeit, mit der die brennbare Substanz schmilzt *usion*), und diese Schnelligkeit wird vermindert durch ie schnellere Entfernung der erhitzten Gase von der berfläche des Zündsatzes. Daher hängt die Brennzeit on Brennstoffen dieser Art ab von dem Druck des Me-iums, in dem sie verzehrt werden. In Betreff der Artil-eriezünder ist die Zunahme der Brennzeit umgekehrt pro-portional dem Druck des umgebenden Mediums.

3) Die Leuchtkraft gewöhnlicher Flammen hängt vom)ruck des umgebenden Mediums ab; und innerhalb ge-visser Grenzen ist die Verminderung der Leuchtkraft direct roportional der Verminderung des atmosphärischen Drucks.

4) Die Veränderung in der Leuchtkraft der Flamme urch Veränderung im Druck des umgebenden Mediums ird hauptsächlich, wenn nicht ganz, durch den mehr oder eniger leichten Zutritt von Sauerstoff zum Inneren der lamme bedingt.

5) Bis zu einer gewissen Minimalgrenze herab ist die erbrennung um so vollkommener, je verdünnter die Luft , worin die Flamme brennt.

XXII.

Die Constitution des Anthracens oder Paranaphthalins.

Die bis jetzt so sehr vernachlässigten festen Kohlen-asserstoffe hat Th. Anderson (Chem. Journ. XV, 44) m Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht und unter esen sich zunächst dem Anthracen zugewandt.

Dieser von Dumas und Laurent entdeckte Kohlei wasserstoff wurde als ein Polymeres vom Naphthalin m der Formel $C_{30}H_{12}$ belegt. Damit stimmen aber die Ve suche des Verf. nicht überein. Vielmehr hat sich herau gestellt, dass die Zusammensetzung des Paranaphthali dieselbe ist wie die des von Fritzsche beschrieben Kohlenwasserstoffs (s. dies. Journ. LXXIII, 282), und da überhaupt diese beiden identisch seien.

Behufs der Reindarstellung des Anthracens, welcl jetzt in reichlichen Mengen bei der Verarbeitung des Ste kohlentheers auf Asphalt und die höheren Oele gewonn wird, musste der Verf. auf die wiederholte Destillation (rohen Waare eingehen. Es wurde die weiche palmöläl liche Masse von gelber Farbe mit grünlichem Stich kleiner eiserner Blase destillirt, wobei zuletzt ein wei dunkelgrüne Substanz hinterblieb. Die ersten Antheile (Destillats, welche farblos waren, presste man vom Oel fi die späteren gefärbten destillirte man wiederholt von Neue bis die Farbe möglichst wich, und schliesslich sublimi man oder reinigte durch Krystallisation aus Benzol vo ständig.

Reines Anthracen scheidet sich aus Weingeist in kl nen farblosen Blättern aus, die ihren Seideglanz an d Luft einbüssen, aus Benzol in körnigen weniger glänzend Krystallen, sublimirt bildet es dünne dem Naphthalin äh liche Platten von geringerem Glanz. Es ist geschmackl und geruchlos, aber selten ganz rein, und dann besitzt schwach empyreumatischen Geruch. Im Wasserbad v flüchtigt es sich ein wenig, bei höherer Temperatur leic Es schmilzt bei 213,3° C. zu einer durchsichtigen blätt erstarrenden Masse und destillirt unzersetzt bei höhe Temperatur. Unlöslich in Wasser und spärlich löslich Weingeist, wird es von Aether, Benzol und flüchtigen Oel leichter gelöst. Schwefelsäure nimmt es mit grüner Fa zu einer gepaarten Säure auf, Salpetersäure greift es schn an. Alkalien sind wirkungslos. Chlor und Brom bild Substitutionsproducte.

Die Analyse, mit Kupferoxyd und chlorsaurem K bewerkstelligt, führte zu der Formel $C_{28}H_{10}$. Die pikr

ure Verbindung von schön rubinrother Farbe besteht aus $_8H_{10}.C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$. Vergl. Fritzsche l. l.

Oxanthracen, $C_{28}H_8O_4$, entsteht durch Behandeln des nthracens mit kochender Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. ıch von 1,4 spec. Gew., aber dann leicht verunreinigt. ie harzige brüchige Masse liefert beim Umkrystallisiren ıs Weingeist lange seideglänzende, aus Benzol kürzere ichtere, geschmack- und geruchlose Krystalle von hell-:derbrauner Farbe, welche sich gar nicht in Wasser, spärch in Weingeist, besser in Benzol und unzersetzt in kohender Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. lösen. In engischer Schwefelsäure werden sie mit Orangefarbe, erhitzt lunkelroth gelöst und bei Zusatz von Wasser unverändert rieder ausgefällt. Das Oxanthracen sublimirt in langen Iadeln und kann auf diese Weise aus der salpetersauren 'lüssigkeit direct gewonnen werden. Ebenso liess es sich ınzersetzt über Aetzkalk abdestilliren.

Zufolge ihrer Bildungsweise hat der Verf. den Namen ir diese Substanz gewählt, für welche es zur Zeit nur 'enig analoge Beispiele und kein Bezeichnungsprincip giebt.

Binitroxanthracen, $C_{28}H_6(NO_4)_2O_4$, entsteht, wenn bei der)arstellung der vorigen Verbindung zeitweilig rauchende ·alpetersäure zugefügt wird. Es scheidet sich im Gemisch ıit dem Oxanthracen als Harz aus und aus des letzteren ·ösung in kochendem Weingeist als rothes unkrystallinisches Pulver.

Anthracensäure ist gelb und krystallinisch, sehr löslich ı Wasser und giebt mit Kali und Ammoniak krystallisir-·are Salze, über welche später mehr mitgetheilt werden 'ird. Sie entsteht, wenn die Mutterlaugen und Wasch-'ässer der vorigen Verbindung im Wasserbad verdampft 'erden.

Anthracenhexabromid erhält man durch Aufstellen eines 'efässes mit Brom neben einem mit Anthracen unter einer 'lasglocke. Es scheidet sich aus heissem Benzol in weissen arten rhomboidalen Krystallen aus, die spärlich in Weineist, Aether und Benzol sich lösen, durch starke Schwefel-ıure unter Entwickelung von Brom und Bromwasserstoff ·rlegt und von Salpetersäure nur schwach angegriffen

werden. Sie bräunen sich bei 175,5° C., schmelzen bei 183° und verlieren Brom. Zusammensetzung $C_{28}H_{10}Br_6$.

Anthracentetrabromid, richtiger Dibromanthracenbibromid, bildet sich durch Behandlung des vorigen mit alkoholischer Kalilösung. Es besteht aus $C_{28}H_8Br_4 = C_{28}H_8Br_2 . Br_2$. Aus Benzol umkrystallisirt stellt es lange gelbe seidenglänzende Nadeln dar, die spärlich in kalten, besser in heissen Aether, Alkohol und Benzol sich lösen. Es schmilzt bei 238° zu einer dunklen Masse und zersetzt sich dabei theilweis.

Anthracenbichlorid, $C_{28}H_{10}Cl_2$, entsteht, wenn Anthracen langsam mit Chlorgas behandelt wird, doch ist dabei die Entwickelung von Chlorwasserstoff bemerkbar. Aus Benzol scheidet es sich in strahlig gruppirten langen Nadeln aus, die sich leicht in Alkohol und Benzol, wenig in Aether lösen.

Monochloranthracen, $C_{28}H_9Cl$, bildet sich sowohl bei Zerlegung der vorigen Verbindung mit alkoholischer Kalilösung als auch durch Behandlung des Anthracens in einem kurzen aber schnellen Chlorstrom. Es löst sich in Aether, Weingeist und Benzol und scheidet sich aus letzterem in kleinen harten Blättern aus.

Je nach der Länge der Zeit lieferte die Behandlung des Anthracens mit Chlor in der Wärme Gemische verschiedener höher gechlorten Producte. Eines davon krystallisirte und zeigte die etwas unwahrscheinliche Zusammensetzung $C_{28}H_9Cl_5$, welche vielleicht ein Gemenge ist.

Die Formel des Anthracens und Oxanthracens zeigen einige Beziehungen zu Derivaten des Bittermandelöls (Stilben und Benzil).

XXIII.
Zusammenhang der Acrylreihe mit der Propylreihe.

Diesen Zusammenhang hat E. Linnemann durch die Ueberführung des Acroleïns in Propylalkohol und der Acrylsäure in Propionsäure dargethan (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXV, 307). Zugleich hat der Verf. gezeigt, dass aus dem Aceton sich Acroleïn und Propionsäure darstellen lassen.

Wenn das Destillationsproduct des Glycerins (200 Grm.) mit saurem schwefelsauren Kali (400 Grm.) mit etwa dem gleichen Volum festen Natriumamalgams unter guter Abkühlung in Berührung gebracht wird, so verschwindet der Geruch des Acroleïns und der des Allylalkohols kommt zum Vorschein. Lässt man die abgegossene Flüssigkeit mit frischem Natriumamalgam 24 Stunden stehen, destillirt $\frac{1}{3}$ davon ab, behandelt diess von Neuem mit Amalgam und destillirt wieder $\frac{1}{3}$ ab, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium und Destillation ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat liefert. Dieses mit Chlorcalcium behandelt, giebt eine aufschwimmende Schicht, etwa $\frac{1}{10}$ vom Volum des angewandten Acroleïns, und diese hebt man ab und destillirt sie mehrmals über Chlorcalcium, schliesslich über ein Stück Natrium.

Der Siedepunkt beginnt bei 86° und bei 100° ist alles übergegangen, zwischen 86—90° etwa $\frac{2}{3}$, zwischen 90 und 99° das letzte $\frac{1}{3}$. Aus der ersten Fraction lässt sich ein Antheil von constant 87—88° Siedepunkt abscheiden, von der zweiten Fraction nichts, doch geht das Meiste davon zwischen 96—98° über. Beide besitzen dieselbe Zusammensetzung, nämlich die des Propylalkohols $C_6H_8O_2$. Das Destillat von 87—88° hat denselben Siedepunkt, welchen Friedel an seinem aus Aceton dargestellten Propylalkohol beobachtete; das Destillat zwischen 96—98° denjenigen, den man an dem aus den Gährungsproducten, bei welchen wesentlich Weingeist erzeugt wird, abgeschiedenen Propylalkohol wahrgenommen hat.

Darnach giebt es zwei isomere Propylalkohole, die in ihren Siedepunkten 10° von einander differiren, und die man gleichzeitig aus Acroleïn erhält. Ihre Entstehung veranschaulicht sich so: $C_6H_4O_2 + 4H = C_6H_8O_2$.

Da wahrscheinlich der Allylalkohol das Mittelglied zwischen Acroleïn und Propylalkohol ist, so fragt sich, ob ersterer unter Wasserstoffaufnahme in Propylalkohol übergehen könne.

Die *Umwandlung der Acrylsäure in Propionsäure* gelingt sehr einfach durch Berührung der ersteren mit Natriumamalgam. Dabei entwickelt sich ruhig Wasserstoff ohne sonstige auffallende Erscheinungen. Die alkalische Flüssigkeit liefert eingedampft und mit Schwefelsäure destillirt eine saure Flüssigkeit, aus welcher gut krystallisirtes propionsaures Silberoxyd dargestellt wurde.

Wird Aceton, gut abgekühlt, mit Brom behandelt, so geht bisweilen bei jedem Tropfen eingetragenen Broms die Verbindung vor sich, bisweilen nicht; im letzten Fall aber geschieht es nach gelinder Erwärmung und dann weiterhin nach jedem zugefügten Antheil Brom sofort. Der Verf. erklärt diess aus einer Umlagerung der Atome im Aceton, welche durch die erste Einwirkung des Brom Platz greift. Eine im Angriff befindliche Acetonlösung disponirt eine unempfindliche, wenn sie hinzugesetzt wird, zu sofortigem Angriff.

Das Product von der Einwirkung des Broms, welche im günstigen Fall ohne alle Gasentwickelung, sonst unter Entweichen von Bromwasserstoff, stattfindet, ist *Bromaceton* $C_6H_4O_2Br_2$, eine schwere, farblose, dicke in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Dieses zerlegt sich schon bei mittlerer Temperatur unter Bräunung, Entweichen von Bromwasserstoff und dem Geruch nach Acroleïn. Destillation zerstört es unter Verkohlung.

Kali greift es heftig an und die abdestillirte Flüssigkeit, nochmals über Kali destillirt, besteht aus Aceton und Epibromhydrin.

Destillirt man das Bromaceton über Bleioxyd, so erhält man ein Gemisch von Wasser, Aceton und Acroleïn, aus dem sich Acroleïn vom Aceton nicht trennen lässt.

Ueberschuss von Silberoxyd zerlegt das mit Wasser bergossene Bromaceton in Bromsilber und ein lösliches ilbersalz, welches durch Schwefelwasserstoff zerlegt und ach der Concentration Ameisensäure und Essigsäure auf-vies. Diess führt auf die Annahme, dass die beiden letzten Säuren Zersetzungsproducte der Acrylsäure seien. Aber es gelang nicht, durch Zersetzung des Bromacetons mit einer geringeren Menge Silberoxyd Acrylsäure zu gewinnen, vielmehr entstand bei diesem Process Propionsäure und eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche dem beigemengten Bromsilber mit Aether entzogen werden konnte und zufolge ihrer Krystallgestalt und ihres Verhaltens gegen Kali bromwasserstoffsaures Acroleïn zu sein schien. Die Entstehung des letzteren veranschaulicht sich so:

$$C_6H_6O_2Br_2 + 2.\dot{A}g = C_6H_4O_2HBr + AgBr + \dot{A}g + \dot{H},$$

und wenn dasselbe als Durchgangspunkt für die Bildung der Propionsäure angesehen wird, so ist die Entstehungsart der letzteren folgende:

$$C_6H_4O_2HBr + \dot{A}g\dot{H} = C_6H_6O_4 + AgBr.$$

XXIV.

Ueber Piperinsäure und Hydropiperinsäure.

Die mangelnde Uebereinstimmung der bis jetzt aufgestellten Formeln für die Zusammensetzung der Piperinsäure (s. dies. Journ. LXXII, 53 und LXXIV, 291) hat G. C. Foster (*Journ. Chem. Soc. XV*, 17) zu neuen Untersuchungen veranlasst. Das Resultat derselben war die Bestätigung von Strecker's Formel und die Entdeckung einer neuen Säure.

Zur Bereitung der Piperinsäure bediente sich der Verf. desselben Verfahrens wie v. Babo und Keller, jedoch mit der Modification, dass er das Gemenge gleicher Theile Pi-

perins und festen Kalihydrats, in starkem Alkohol gelöst, in verschlossenen Gefässen über den Siedepunkt des Alkohols erhitzte. 100 Grm. Piperin bedurften zur Erhitzung bei 100° etwa 5—6 Stunden zur völligen Zersetzung.

Die Piperinsäure hatte die Zusammensetzung $C_{24}H_{10}O_8$, ihr Kali- und Barytsalz eine entsprechende, also übereinstimmend mit Strecker. Die Analysen ergaben für

	die Säure		berechn.	das Kalisalz		berechn.	das Barytsalz		berechn.
C	65,83	66,12	66,05	55,92		56,25			
H	4,92	4,94	4,59	3,52		3,52			
O	—	—	29,36	K 15,08	15,19	15,23	Ba 23,86	23,89	23,99

Das Barytsalz wurde durch Wechselzersetzung von Chlorbaryum mit piperinsaurem Kali, Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und Waschen mit siedendem Weingeist gewonnen. Seine wässrige Lösung wird durch Kohlensäurestrom in freie Säure und kohlensauren Baryt zerlegt. Lufttrocken verliert es bei 100° nichts an Gewicht.

Versuche, die Piperinsäure durch Jodwasserstoff zu reduciren, missglückten, dagegen gelang die Addition von Wasserstoff mit Hülfe von Natriumamalgam, welches der Verf. auf eine mässig warme Lösung des piperinsauren Kalis wirken liess. Hierbei bildet sich *Hydropiperinsäure*, die man durch Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung in öligen Tropfen erhält, welche allmählich erstarren. Durch Auflösen in viel kochenden Wassers lässt sie sich reinigen und scheidet sich in sehr dünnen seideglänzenden oft zollangen Nadeln aus.

Die Säure ist farblos, schmilzt bei 63—64° C., erstarrt bei 56° oder bisweilen viel tiefer, löst sich nur spärlich in kaltem, etwas besser in kochendem Wasser, leicht dagegen in Aether und noch leichter in Alkohol. Die ätherische Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten breite harte Krystalle, die monoklinisch zu sein scheinen. Unzersetzt ist die Säure nicht flüchtig, aber sie zieht sich beim Erhitzen an den Wänden des Gefässes in die Höhe und hinterlässt nur wenig Rückstand.

Die Zusammensetzung der Hydropiperinsäure ist $C_{24}H_{12}O_8$.

				Berechnet.
C	65,24	65,44	65,31	65,46
H	5,65	5,67	5,60	5,45
O				29,09

Mit starker Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure färbt sie sich blutroth, durch verdünnte Salpetersäure (gleiche Volume Wasser und Säure) wird sie unter heftiger Einwirkung beim gelinden Erhitzen in eine Nitrosäure verwandelt, die bei Zusatz von Wasser sich halbflüssig abscheidet. Mit überschüssigem Alkali erhitzt liefert sie gasige Producte und die Reactionen der Säure $C_{14}H_6O_8$, welche man auch bei Behandlung der Hemipinsäure mit Jodwasserstoff und der Piperinsäure mit überschüssigem Kalihydrat (Strecker) erhält.

Hydropiperinsaures Ammoniak, durch Neutralisirung der Säure mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt leicht in glänzenden Schuppen aus heissem Wasser. Es besteht aus $C_{24}H_{11}(NH_4)O_8$. Seine Lösung nimmt beträchtliche Mengen Hydropiperinsäure auf und lässt sie bei Zusatz von Wasser wieder fallen.

Das *Kalisalz*, welches sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit trocknem kohlensauren Kali bildet und in halbkugeligen Aggregaten strahliger Nadeln krystallisirt, ist einmal umkrystallisirt und bei 100° getrocknet aus $C_{24}H_{11}KO_8 + C_{24}H_{12}O_8$ zusammengesetzt. Es wird durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und durch Zusatz von Wasser unmittelbar in freie Säure und neutrales Salz zerlegt.

Das *Kalksalz*, entweder durch directe Vereinigung der Säure mit der Base oder durch Wechselzersetzung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium bereitet, lässt sich nur aus einem Gemisch von 2 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist unzersetzt umkrystallisiren. Es krystallisirt in Bündeln feiner Nadeln, welche sehr schnell verwittern und nur wenig in kaltem Wasser sich lösen. Der Wassergehalt des Salzes $C_{24}H_{11}CaO_8$ scheint 2 Atome zu betragen, aber die Analyse gab stets Zahlen weit unter diesem.

Das *Barytsalz* ähnelt dem Kalksalz und wird auf dieselbe Weise dargestellt. Baryumgehalt 23,2, berechnet 23,8.

Das *Silbersalz* ist ein krystallinischer, in kaltem Was fast unlöslicher Niederschlag, der weder trocken noch Lösung ohne Zersetzung erhitzt werden kann.

Der *hydropiperinsaure Aether*, durch Behandlung der Alkohol gelösten Säure mit Chlorwasserstoffgas, stund langes Erhitzen bei 130° und Behandeln mit verdün Kalilauge bereitet, ist eine neutrale braune Flüssigl die auch durch Thierkohle nicht entfärbt, nur bräunlich wird. Sie löst sich in Aether, wird durch verdünnte K oder Ammoniaklösung nicht verändert, durch Ammoniak in eine halbfeste Masse verwandelt.

Eine Lösung des hydropiperinsauren Ammoniaks g mit Eisenchlorid einen weisslichbraunen, mit Quecksil chlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Bleizuc weisse in heissem Wasser lösliche Niederschläge.

XXV.

Ueber den Pfeffermünzcamphor.

Das Stearopten des Pfeffermünzöls trifft man ne dings in so reichlichen Mengen in dem Handel, dass Oppenheim dasselbe einer genaueren Untersuchung ur worfen hat (*Journ. Chem. Soc. XV*, 24). Es kommt aus Ja in groben irdenen blos mit Papierdeckeln verschlosse Gefässen an den Markt und besteht aus einer Masse wei duftender Prismen, ähnlich denen des Bittersalzes, w sie auch bis zum Betrag von 10—20 p.C. verfälscht zu pflegen. Mit warmem Wasser entfernt sich das Bitter das Stearopten schmilzt und erstarrt zu einer harten stallinischen Masse. Es schmilzt bei 36° C. und dest ohne Zersetzung bei 210° C. Bei 100° getrocknet bes es aus:

		Berechnet.
C	76,93	76,92
H	13,40	12,82
O	9,67	10,26

tsprechend der Formel $C_{20}H_{20}O_2$, welche Dumas für das earopten des amerikanischen Pfeffermünzöls fand.

Der Verf. hat sich zur Aufgabe gemacht, die Stellung s fraglichen Stearoptens im chemischen System zu eritteln, ob es ein Alkohol oder ein Aldehyd oder ein Keton ler was sonst sei. Es ist isomer mit dem Caprylaldehyd ıd unterscheidet sich vom Campholalkohol, dem Campher, uminalkohol, Thymol und Cuminol durch resp. 2—8 Aeq. Vasserstoff.

Das Pfeffermünzstearopten lenkt die Ebene des polarirten Lichts nach Links ab und zwar ist sein Drehungsvernögen [α] = 59,6°. Es löst sich nur unbedeutend in Vasser, ertheilt diesem aber starken Geruch und Geschmack. ehr leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohınstoff, fetten und ätherischen Oelen. Unlöslich in wässgen Alkalien krystallisirt es aus alkoholischer Natronlösung ı langen Nadeln. Concentrirte Salpeter-, Schwefel-, Salz-, ımeisen-, Essig-, und Buttersäure lösen es leicht und Vasser wie Alkalien scheiden es unverändert wieder ab.

Wird concentrirte Essigsäure mit dem Stearopten länere Zeit auf 120° erhitzt, so entsteht eine ölige Verbindung, ie mit kalter Lauge gewaschen und über Chlorcalcium etrocknet bei 222—224° C. kocht und unzersetzt destillirt. Dieselbe Verbindung bildet sich durch Behandlung des Stearoptens mit wasserfreier Essigsäure. Sie besteht aus $C_{20}H_{19}O, C_4H_3O_3 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, ist also ein zusammengeetzter Aether des Menthyloxyds. Diese Verbindung dreht benfalls die Polarisationsebene nach Links und zwar stärker ls das Stearopten, denn sein Rotationsvermögen ist [α] = 14°. Sie wird durch alkoholische Natronlösung nach länerem Erhitzen zersetzt und liefert das ursprüngliche Stearopten mit nur wenig erniedrigtem Schmelz- und Siedeunkt.

Mit Buttersäure bildet sich eine analoge Verbindung ei 200° C. Diese destillirt zwischen 230 und 240°, besteht s $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$ und hat ein Drehungsvermögen [α] = 88,8°.

Concentrirte Salzsäure verwandelt bei 120° C. (
Stearopten in Methylchlorid, welches auch Walter du
Einwirkung von Phosphorchlorid auf dasselbe erhielt.
ist nicht unzersetzt destillirbar.

Jod- und Bromphosphor wirken sehr heftig auf (
Stearopten, aber die Producte lassen sich nicht reinig
Jodwasserstoff verbindet sich damit bei etwa 120° C.

Natrium löst sich in erwärmtem Pfeffermünzkampl
unter Wasserstoffentwickelung und bildet eine weisse dur
sichtige Masse, die an der Luft feucht und braun wird,
absolutem Alkohol, Aether und Jodäthyl sich löst und n
letzterem Zersetzungsproducte giebt, die der Verf. näh
untersuchen wird.

Nach dem Mitgetheilten ist das Pfeffermünzstearopt
ein einatomiger Alkohol von der allgemeinen Forn
$C_{2n}H_{2n}O_2$, demnach homolog mit dem Allylalkohol, isol
mit dem Campholalkohol und verdient desshalb den Nam
Menthol- oder *Menthylalkohol.*

Der ihm zugehörige Kohlenwasserstoff, das *Mentl*
$C_{20}H_{18}$, welchen Walter vermittelst Phosphorsäure d
stellte, kann auch auf andere Weise gewonnen werden.
findet sich unter den Producten von der Einwirkung (
Menthylchlorids auf Aethernatron und man erhält ihn
besten durch Einwirkung von Chlorzink auf Menthol.
bereitet ist er inactiv gegen polarisirtes Licht, kocht
163° C. und verbindet sich nicht direct mit Brom, e
wickelt aber damit viel Bromwasserstoff, indem sehr un
ständige Bromsubstitute entstehen.

Wenn man tropfenweis 2 Aeq. Brom zu 1 Aeq. M
then setzt, so sollte sich $C_{20}H_{17}Br$ bilden und dieses mü
durch Silberoxyd oder Natronhydrat in Camphol übergel
Aber es bildet sich vielmehr hierbei der Kohlenwassers
$C_{20}H_{16}$, der zwischen 170 und 175° C. kocht.

Die charakteristische Säure des Menthylalkol
$C_{20}H_{18}O_4$ ist identisch oder isomer mit Delalandes Ca
pholsäure, aber sie entsteht nicht durch gewöhnliche O
dationsmittel aus dem Menthol.

XXVI. Notizen.

1) Alkaligehalt des Carlsbader Sprudelsteins.

Iit Beziehung auf den von Berzelius in einem Carls- Sprudelsteine aufgefundenen Gehalt an Kieselfluor- m bemerkte ich Bd. LXXXVIII, p. 381 dies. Journ., ich ebenfalls Kieselfluorkalium in zwei Sprudelsteinen den habe. Beide Proben stammten aus einer alten :aliensammlung. Das Kieselfluorkalium wurde in dem er Auflösung des Sprudelsteins in verdünnter Salzsäure ›nden Rückstande leicht dadurch erkannt, dass er mit efelsäure Flussäure entwickelte und dann in der sen'schen Gasflamme mit Hülfe eines blauen Glases den Kaligehalt wahrnehmen liess, während die Flamme rdem gelb erschien. Es war also neben Kali auch n vorhanden. Mit Platinchlorid gab die Lösung des standes Kaliumplatinchlorid.

Ietzt habe ich aufs-Neue eine mehrere Pfunde betra- Menge eines weissen mit blassbräunlichen Streifen ızogenen Sprudelsteins, welchen ich von Herrn Bürger- er Knoll in Carlsbad erhalten hatte, aufgelöst und on dem früheren abweichendes Resultat erhalten. Die rtartige Masse, welche beim Auflösen in Salzsäure zu-)lieb, bestand, wie sich bei der mikroskopischen Unter- ıng zeigte, aus langgestreckten, oft keilförmig an n Enden zugespitzten nicht selten zu Bündeln ver ten farblosen Nadeln. Mit Schwefelsäure erhitzt ent- ılte diese Masse Flussäure. Der Rückstand enthielt aber *Kali*, sondern nur Natron neben viel Kalk. Das schwefel- Alkali, auf bekannte Weise durch Behandlung mit essig- m Baryt, Glühen, Auslaugen und Sättigen des Alkalis Salzsäure in Chlorid verwandelt, gab mit Platinchlorid Spur von Niederschlag, in der Gasflamme mit dem n Glase geprüft, sowie vor dem Spectralapparate zeigt r eine starke Natronreaction.

)er Rückstand enthielt also *Kieselfluornatrium* neben viel calcium oder, der Form nach zu schliessen, Kieselfluorcal- Es ist diess ein neuer Grund zu wünschen, dass die

Schwankungen im Alkaligehalt des Wassers Gegenstand fort gesetzter Untersuchungen werden möchten. Erdmann.

2) Analyse einer siedenden Quelle in Neu-Seeland.

In der nördlichen Insel Neu-Seelands erstreckt sic nach Smith (*Chem. Journ. XV*, 57) eine Linie vulkanisch Thätigkeit N. O. von Taranaki bis zur Plenty-Bai, a welcher zahlreiche Solfataren, heisse Quellen und Seen ur kochende Schlammbecken merkwürdig schöne und erhabe Scenen darbieten. Manche der siedenden Quellen sir intermittirende wie die isländischen Geysirs, und eini haben Terrassen und Incrustationen kieselsäurehaltiger Sul stanzen von unübertroffener Ausdehnung und Pracht ge bildet. Unter den siedenden Pfuhlen ist der umfangreichst Te Tarata an der Küste von Rotomahana, etwa 50 un einige Fuss erhaben. Sein Wasser ist schön blassblau un fällt zu dem See in einer Reihe Cascaden über ausgedehr ten Kieselsinter herab. Zu der Zeit, als der Verf. die Ge gend besuchte, war es in heftigem Aufwallen und sein Temperatur etwas höher als der Siedepunkt reinen Wasser an jenem Platze.

Eine Flasche voll hatte einen Monat später milchige Ansehen, schwachen Schwefelwasserstoffgeruch, weiche unangenehmen Geschmack, stark alkalische Reaction un spec. Gew. = 1,00205. Der geringe Bodensatz schien we sentlich vegetabilischer Natur. Die Zusammensetzung erga sich nach der üblichen Art der Zusammengruppirung vo Säuren und Basen:

Totalrückstand der Verdampfung 1 Gallone	189,12
davon durch Glühen zu verflüchtigen	4,00

In 1 Gallone Wasser waren enthalten:

	Grains.
Kieselsäure	42,40
Natron (wahrscheinlich in Verb. mit Kiesels.)	16,00
Chlornatrium	113,57
Chlorkalium	6,67
Schwefelsaures Kali	5,28
Kohlensaurer Kalk	1,76
Thonerde	0,32
Magnesia und Eisen	Spuren
	186,00

Borsäure wurde vergeblich gesucht.

Eine spätere Probe, von der es aber nicht fest steht, sie aus derselben Quelle herrührte, ergab 178,8 feste tandtheile in der Gallone, davon 57,08 Kieselsäure und ır 30,08 gelöst und 27 als gelblichweisses gelatinöses liment.

Die weissen Incrustationen auf Rohr und dergleichen der Quelle eintauchenden Gegenständen bestanden aus eselsäure mit Spuren von Kochsalz, Kalk und Thonerde.

3) Ueber die Kieselsäure.

Die nach Graham's Verfahren durch Diffusion darestellte Lösung der Kieselsäure in Wasser ist nach A. hurch (*Journ. Chem. Soc. XV*, 107) um so haltbarer, je ner und freier von Säuren und Salzen, und wenn sie Wasserglas durch Salzsäure statt durch Schwefelsäure eitet ist. Frisch bereitet ist eine Lösung die 3 p.C. serfreie Kieselsäure enthält, so klar und beweglich wie es Wasser, aber nach 5—6 Tagen wird sie dick wie cerin dann schnell klebrig und die Säure gelatinirt, n sie auch in gut verstopften Gefässen sich befindet. e Lösung mit mehr als ½ p.C. Kieselsäure hält sich it sehr lange, während eine mit 0,47 p.C. nach 3 Monanoch klar ist.

Die Kieselsäurelösung (mit 1 p.C. Säuregehalt) wird ch die Chloride der alkalischen Erden und manche anre Salze nicht gefällt, aber die Hydrate der Erden und ch mehr deren kohlensaure Salze schlagen sofort die nze Säure nieder, auch wenn die vorhandene Base nicht ır Bindung der Säure ausreicht. Letztere scheidet sich ann gelatinirt ab. 1 Milligrm. kohlensaurer Kalk machte)0 C.C. Lösung (mit 1 p.C. Säure) nach 10 Minuten zu ner festen Gallerte. Diese Thatsache ist sicherlich oft n Einfluss gewesen bei der Entstehung kieselsäurehaltir Formationen und Mineralien; die sich so zahlreich auf r Erdoberfläche finden.

Der „Beekit“ ist solch eine kieselige Substanz, die ursprünglich eine Muschel oder Koralle war und nach der Umwandlung 92 p.C. Kieselsäure enthält.

---

4) Krystallisirtes Kalkphosphat im Teakholz.

In dem Holz von *Tectonia grandis*, welches bekanntlich (als Teakholz) in den Schiffswerften Englands massenhaft verbraucht wird, fand F. A. Abel (*Journ. Chem. Soc.* XV, 91) Aussonderungen einer weissen Substanz, die, zuweilen weich und pulverig, zuweilen hart bis zum Stumpfmachen der Sägezähne, in dem Baume Schichten von mehreren Fuss Länge, 6—8 Zoll Breite und $\frac{1}{8}$ — $\frac{3}{8}$ Zoll Dicke bildete. Diese Schichten convergirten nach des Baumes Mittelpunkt und scheinen in Rissen oder Spalten während der Lebzeit des Baumes abgelagert. Auch in zufälligen Höhlungen des Holzes, wie sie z. B. durch die Arbeit mancher Raupen veranlasst werden, findet sich jene weisse Substanz.

Sie besteht zuweilen aus Conglomeraten kleiner nadelförmiger Krystalle, welche sich unter Abscheidung von wenig organischer Materie und kaum bemerkbarer Entwickelung von Kohlensäure in Säuren lösen und aus

Kalkerde	34,04
Magnesia	1,86
Phosphorsäure	43,35
Ammoniak	1,12
Wasser und organ. Materien	19,54

zusammengesetzt sind.

Berechnet man auf Grund der gefundenen Magnesia Tripelphosphat und zieht diess von den resp. Bestandtheilen ab, so ergiebt sich, dass jene weisse Substanz ein Gemenge ist von nahezu

11 p.C. phosphors. Ammoniak-Magnesia, $(\dot{M}g_2\dot{N}H_4)\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 12\dot{H}$,
86 „ neutralem Kalkphosphat, $(\dot{C}a_2\dot{H})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\dot{H}$, und
3 „ kohlensaurem Kalk.

Wahrscheinlich finden sich unter den in ihrer Structur sehr von einander abweichenden Ablagerungen wechselnde Mengen von amorphem und krystallisirtem neutralen

›sphorsauren Kalk. Künstlich kennen wir das Salz
$_2\dot{H})\ddot{\dot{P}} + 2\dot{H}$ bis jetzt noch nicht.

---

5) Xanthin im Harn.

Im Juli 1861 wurde Bence Jones zur Untersuchung
ıes Urins veranlasst, in welchem er einen krystallinischen
›densatz fand, dessen Eigenschaften nur mit denen des
anthins übereinstimmten (*Journ. Chem. Soc. XV*, 78).

Der Harn war von einem 9½ Jahre alten Knaben, der
s zum 7. Jahre gesund gewesen war und dann vielmal
ın heftigen Schmerzen im Unterleib drei Tage lang be-
llen worden, die nach eingetretenem Delirium und Con-
ılsionen mit heftigem Schweiss der Genesung wichen.
ı Juni 1861 beobachtete ein Arzt nach einer Nacht Frost
ıd Delirium Eiweiss im Harn des Knaben. Dabei klagte
eser nie über Schmerzen im Rücken und konnte Körper-
ıstrengungen sehr gut aushalten. Sein Appetit war gut
ıd er konnte essen was ihm beliebte. Der Verf. fand in
m Nachtharn sehr wenig Eiweiss, im Morgenurin keines,
ch weder Blutzellen, noch Harncylinder, noch sonst Be-
erkenswerthes. Dagegen hohes spec. Gew. Gegen Ende
li bekam der Verf. ein kleines Gefäss mit dem Urin des
ıaben, welcher, dunkelgefärbt und dick, unter dem Mi-
oskop Krystalle von der Tonnenform der Harnsäure ver-
th, die sich jedoch in dem Harn beim Erhitzen wieder
flösten, also keine Harnsäure sein konnten. Später er-
elt der Verf. so viel, dass der Bodensatz auf dem Filter
sammelt werden konnte. Er wurde mit Weingeist ge-
ıschen, löste sich in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure
ıne Aufbrausen) und gab mit Salzsäure verdampft kleine
ıöne Krystalle (prismatischen und tafelförmigen Habitus),
sich in Wasser lösten.

Das Sediment war leicht in Alkalien löslich, die wäss-
e Lösung reagirte sauer und hinterliess beim Verdam-
n einen amorphen in Wasser wieder löslichen Rückstand
es diess sind Reactionen des Xanthins.

Später hat der Verf. noch oft den Urin des Knaben untersucht, denselben stets von hohem spec. Gew. befunden, bisweilen Eiweiss darin nachgewiesen, aber niemals etwas anderes als die bekannten Sedimentbestandtheile darin entdeckt.

---

6) Ueber die Verhältnisse der im gesunden Harn ausgesonderten Harn- und Hippursäure.

Die ungewöhnlich grossen Mengen von Hippursäure, welche Weismann (Henle's Zeitschrift 1858. II. 331) und Wreden (*Bullet. St. Pétersb. XVII*, 500) im gesunden Urin fanden, liessen es Bence Jones (*Journ. Chem. Soc. XV*, 81) wünschenswerth erscheinen, auf einem anderen Wege, als den die beiden Experimentatoren einschlugen, den Gehalt der Hippursäure festzustellen. Er wählte daher Liebig's ältere Methode der Extraction mit Aether. Das Resultat, welches er erhielt, weicht ganz bedeutend von denen der beiden anderen Forscher ab. Während Weismann bei gemischter Nahrungsart in 24 Stunden 40,6 Grs. und Wreden 47,4 Hippursäure im Liter fanden, gaben des Verf. Versuche im Mittel 4,9 Grs. in 24 Stunden für einen leichten und 5,65 Grs. für einen schwereren Mann; beide Subjecte hatten wenig körperliche Anstrengung, und das schwerere bekam ein wenig mehr Fleisch zu essen.

Der Verf. hat auch Untersuchungen angestellt über die Menge Hippursäure, die vor und nach der Mahlzeit sich vorfindet und andere über die Relation, in welcher Hippursäure und Harnsäure zu einander stehen.

Der Urin des schwereren Mannes enthielt im Mittel aus 17 Experimenten in je 1000 C.C. vor der Mahlzeit 4,51 Grs. Hippursäure und 6,05 Grs. Harnsäure (spec. Gew. 1015,3); nach der Mahlzeit 5,94 Grs. Hippursäure und 9,48 Grs. Harnsäure (spec. Gew. 1017,2).

Die tägliche (in 24 Stunden) Aussonderung des leichteren Mannes betrug im Mittel aus 3 Versuchen 4,9 Grs. Hippursäure und 7,7 Grs. Harnsäure; die des schwereren 6,5 Grs. Hippursäure und 12,6 Grs. Harnsäure.

Liebig nimmt an, dass der Betrag von Hippursäure und Harnsäure bei gemischter Nahrung sich ziemlich gleich sind. Diess scheint nach den Versuchen des Verf. nicht so.

---

7) Löslichkeit des Bleivitriols in Salzsäure und Salpetersäure.

G. F. Rowdell hat das Maass der Löslichkeit schwefelsauren Bleioxyds in den genannten Säuren untersucht, indem er dasselbe bei mittlerer Temperatur kürzere oder längere Zeit damit schüttelte (*Journ. Chem. Soc. XV*, 59).

Es ergab sich, dass der höchste Betrag, den die beiden Säuren zu lösen vermögen, stets vor dem 5. Tage der Digestion erreicht war. In welcher Weise er von der Concentration der Säure abhängt, zeigt die folgende Tabelle:

Es löst sich 1 Th. $\dot{P}b\dddot{S}$ in

Chlorwasserstoff	von spec. Gew.	entsprechend
681,896 Th.	1,0519	10,602 p.C. HCl.
281,730 „	1,0800	16,310 „ „
105,650 „	1,1070	22,010 „ „
47,308 „	1,2359	27,524 „ „
35,027 „	1,1570	31,601 „ „
Salpetersäure		
303,099 „	1,079	11,55 „ $\dddot{\dot{N}}$.
173,754 „	1,123	17,50 „ „
127,486 „	1,250	34,00 „ „
10282,776 „	1,420	60,00 „ „

Die Angaben über das Verhalten des Bleivitriols gegen concentrirte Salpetersäure sind den bisherigen geradezu entgegengesetzt, aber der Verf. berichtet über diese Thatsache folgendes: Nach 3—4 Tagen ist das Bleisulfat fast völlig und 21 Tagen bis auf eine unbedeutende Spur in Nitrat verwandelt. Des letzteren Schwerlöslichkeit in Salpetersäure ist bekannt.

Die Lösungen in verdünnter Salpetersäure geben beim Verdampfen Octaëder von salpetersaurem Salz.

Wenn die Lösungen des Bleisulfats in Salzsäure mit Wasser vermischt werden, so scheiden die der verdünntesten Säure nichts, die der concentrirteren mit zunehmender Con-



rhombische Tafeln

8) 38. Versammlung de
Aerzte zu Stettin von

Um einer bereits im v
verschiedenen Seiten erfolg
beabsichtigen die unterzeichn
wirkung des Chemikers Dr.
jährigen Versammlung und
Zwecke der chemischen Sec

„eine Ausstellung neu
„besonders interessant
„scher als organisch
„Beifügung der betr
„Rohsubstanzen,“

zu verbinden.

Indem wir hoffen dur
lautgewordenen Wünschen z
Unterhaltung für die chem
wir einer zahlreichen Eins
stellungsgegenständen um s
von namhaften Seiten betr
dungen in Aussicht gestell
Die Einsendung der C

XXVII.

[U]eber die Bromsubstitute der Stearinsäure [u]nd über eine aus Stearinsäure gebildete, mit Oleinsäure und Elaidinsäure isomere Verbindung, $C_{36}H_{34}O_4$.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,
Assistenten am chemischen Laboratorium in Utrecht.

Die Untersuchungen verschiedener Chemiker über die [P]roducte, welche durch Substitution von den Halogenen [a]n der Stelle des Wasserstoffs aus den Gliedern der Reihe [C]$_nH_nO_4$ gebildet werden, haben dargethan, dass es möglich [is]t, aus den genannten Substitutionsproducten das Chlor oder [B]rom in der Weise zu eliminiren, dass daraus, unter Auf[n]ahme von Wasser, Verbindungen entstehen, welche, eben[so] wie die Glieder der Reihe $C_nH_nO_4$, mit einander homo[lo]g sind, sich von diesen jedoch durch ein Mehr von 2 O [u]nterscheiden. Die besagte Transformation wird erreicht, [w]enn man das Chlor- oder Bromsubstitut mit einer kräfti[g]en Base erhitzt oder seine Silberverbindung für sich einer [h]öheren Temperatur aussetzt. Dabei scheidet sich das Ha[lo]gen, mit dem Metall der Base verbunden, ab, indem der [ü]brige Theil der Verbindung, unter Aufnahme von 2 Aeq. [W]asser, frei wird, und in seiner Zusammensetzung, dieselbe [A]nzahl von Wasserstoffäquivalenten, als die ursprüngliche [S]äure $C_nH_nO_4$ zeigt, statt 4 Aeq. O aber 6 Aeq. O enthält. [D]ie hier besprochene Verwandlung kann durch folgende [a]llgemeine Formel ausgedrückt werden:

$$1)\quad C_nH_nO_4 + Br_2 = C_nH_{n-1}BrO_4 + BrH$$

$$2)\quad C_n\begin{cases}H^{n-2}\\M\end{cases}BrO_4 + 2.HO = C_nH_nO_6 + BrM.$$

Auf diese Weise haben Perkin und Duppa (Liebig's [A]nn. CV, 51 und CVIII, 226; d. J. LXXVIII 354,) aus Essigsäure [C]$_4H_4O_4$ die Glykolsäure $C_4H_4O_6$, Friedel und Machuca (Lie-

bigs Ann. CXX, 285; d. J. LXXXV, 506) aus Propionsäure $C_6H_6O_4$ die Milchsäure $C_6H_6O_6$. Friedel und Machuca (Liebig's Ann. CXX, 279; d. J. LXXXIV, 187) und Schneider (Pogg. Ann. CXIII 169; d. J. LXXXIV, 465; Liebig's Ann. CXX, 279) aus Buttersäure $C_8H_8O_4$ eine noch nicht genau bekannte Verbindung $C_8H_8O_6$ erhalten.

Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, dieselbe Verwandlung an der Stearinsäure zu studiren, und zu untersuchen, ob diese Säure ebenfalls unter analogen Verhältnissen eine Verbindung zu bilden vermöchte, welche mit Glykolsäure und Milchsäure homolog, der Zusammensetzung $C_{36}H_{36}O_6$ entspräche. Das Resultat meiner Untersuchung bestätigte jedoch meine Vermuthung in dieser Hinsicht nicht; denn ich fand dass zwar das Halogen aus dem Bromsubstitut eliminirt werden konnte, dass aber unter Bildung von Brommetall eine mit der Oelsäure isomere Verbindung $C_{36}H_{34}O_4$ entstand, ohne dass dabei Wasser gebunden wurde.

Im Nachstehenden sind die Details der Untersuchung kurz zusammengefasst. Die von mir verarbeitete Stearinsäure war aus Cacaobutter bereitet, und wurde so lange umkrystallisirt, bis sie einen Schmelzpunkt von 69,2° hatte.

Bromstearinsäure und Bibromstearinsäure.

Wenn man ein Gemisch von Brom, Stearinsäure und Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so schmelzen die beiden ersteren bald zusammen und sammeln sich unter dem Wasser zu einer dunkelbraunen dicklichen Flüssigkeit. Wird die Temperatur auf 100° C gehalten, so zeigt der Inhalt der Röhre keine merkliche Veränderung; wird sie auf 130—140° gebracht, so sieht man allmählich die braune Farbe der untersten Flüssigkeit verschwinden und endlich entsteht eine gelbe ölartige Substanz, die bei einem gewissen Verhältniss von Wasser zu den beiden andern Gemengtheilen, zuletzt die oberste Stelle in der Röhre einnimmt und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ueberschreitet man die Temperatur von 140° C, so wird die Masse in der Röhre nach Beendigung der Reaction nicht hell und durchscheinend, sondern behält eine dunkle Farbe, wahrscheinlich in Folge einer weiteren Zersetzung der Stear-

nsäure. Ein paar Mal konnte ich eine Abscheidung von ohle dabei deutlich wahrnehmen.

Beim Abbrechen der Spitze der gläsernen Röhre wird, enn die eingeschlossene Menge Wasser hinreichend war, n den gebildeten Bromwasserstoff aufzulösen, keine Gasntwicklung wahrgenommen. Wird nun das festgewordene ıbstitutionsproduct von der wässerigen Bromwasserstoffsäure trennt, abgewaschen und in seinem zwanzigfachen Gecht warmen Alkohol von 80 p.C. gelöst, so setzen sich der Regel beim Abkühlen der Lösung Krystalle von unränderter Stearinsäure ab. Berechnet man das Verhältss in welchem Brom und Stearinsäure gemischt werden lssen, um gerade der Reaction

$$C_{36}H_{36}O_4 + 2.Br = C_{36}\begin{Bmatrix}H_{35}\\Br\end{Bmatrix}O_4 + BrH$$

ı entsprechen, so bedarf man 284 Theile Stearinsäure gen 160 Theile Brom d. h. ungefähr 7 Th. Säure auf 4 Th. rom. Indess bleibt stets, selbst bei einem ziemlichen eberschuss von Brom, ein Theil der Stearinsäure nach eendigung der Reaction, unverändert zurück. Diess wird adurch erklärt dass bei der Einwirkung von Brom auf die ure neben Bromstearinsäure viel Bibromstearinsäure geldet wird. Vermehrt man die Quantität des Broms über s oben angegebene Maass, so ist diess nicht viel günstiger r die Bildung von Bromstearinsäure; denn es bleibt in esem Falle nach Beendigung der Reaction zwar eine viel ringere Menge freie Stearinsäure zurück, allein, zugleich chst auch die Menge des zweiten Substitutes; so dass ich ch zuletzt entschloss, um einen zu grossen Verlust an terial zu vermeiden, die theoretisch berechnete Quantität n 4 Theilen Brom auf 7 Theile Säure beizubehalten, und nicht zersetzte Stearinsäure zu einer neuen Verarbeitung fzuheben.

Es gelang mir, nach einigen vergeblichen Bemühungen gende Methode zu finden zur Trennung der Verbindunn, welche in der alkoholischen Flüssigkeit mit einander mengt sind; sie macht keinen Anspruch auf Genauigkeit er reicht vollkommen hin, um, mit Aufopferung von einem eile des erhaltenen Präparates, einen anderen Theil voll-

kommen rein zu bereiten. Man löst den festen Inhalt der Glasröhren, hauptsächlich aus einem Gemenge von Bromstearinsäure, Bibromstearinsäure und unveränderter Stearinsäure bestehend, in seinem zwanzigfachen Gewichte an warmem Alkohol auf, lässt die Lösung bis zur Lufttemperatur erkalten, und setzt sie weiter einer niedrigeren Temperatur (0° bis —10°C.) aus; zugleich wird die Flüssigkeit fleissig umgerührt, um das Absetzen der Stearinsäure zu befördern. Man giesst die breiige Masse auf einen Spitzbeutel, presst so schnell wie möglich aus, filtrirt die durchgelaufene trübe Flüssigkeit durch Papier, und versetzt sie mit einem gleichen Volumen Wasser und mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron in Krystallen. Zuletzt wird die Flüssigkeit auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft und die zurückbleibende zähe und hygroskopische Masse mit der zehnfachen Menge Alkohol von 80 p.C. ausgekocht. Es ist zweckmässig, die heisse alkoholische Flüssigkeit durch ein warm gehaltenes Filter zu filtriren, da sich sonst schon im Trichter Krystalle absetzen. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich bald ein krystallinisches Salz ab, das *wiederholt* aus Alkohol krystallisirt, genau der Zusammensetzung des bromstearinsauren Natrons entspricht, wie folgende Resultate der Analyse zeigen:

1) 0,4488 Grm. des erhaltenen Salzes, bei 130°C. getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und doppelt chromsaurem Kali 0,9203 Grm. CO_2 und 0,3979 Grm. Wasser.

2) 0,3729 Grm. derselben Substanz gaben 0,7640 Grm. CO_2 und 0,2983 Gr. HO.

3) 0,5526 Grm. desselben Salzes gaben 0,2716 Gramm Bromsilber.

4) 0,1808 Grm. gaben 0,0902 Grm. Bromsilber.

5) 0,2600 Grm. gaben 0,0472 Grm. NaO,SO_3.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	55,90	55,89	—	—	—
H	8,85	8,89	—	—	—
Br	—	—	20,92	21,24	—
NaO	—	—	—	—	7,93

Die Formel $C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{34}\\Br\end{matrix}\right.NaO_4$ verlangt folgenden Procentgehalt:

C	56,10
H	8,83
Br	20,78
NaO	8,05

Wird die Flüssigkeit, aus welcher das bromstearinsaure ıtron sich abgesetzt hat, weiter eingeengt, so scheidet ·h noch eine geringe Menge derselben Verbindung beim ·kalten ab; die zuletzt übrig bleibende Masse enthält noch ıe reichliche Menge eines unkrystallisirbaren Salzes; wird ; zähe und dunkel gefärbte Lösung verdampft, so bleibt ıe braune, zähe, sehr hygroskopische Masse zurück, welche ·h sehr leicht in Alkohol löst, und wie Seife mit Wasser eine ibe Flüssigkeit bildet. Sie besteht wahrscheinlich grösstenɜils aus bibromstearinsaurem Natron ($C_{36}H_{33}Br_2NaO_4$); für spricht wenigstens die von mir darin gefundene Menge om und Natron. 0,7906 Grm. des bei 130° C. getrocknet ı Salzes gaben: 0,6086 Grm. Bromsilber, entsprechend ,5 p.C. Brom und 0,3187 Grm. gaben 0,0606 Grm. $NaOSO_3$ tsprechend 6,59 p.C. Natron. Das bibromstearinsaure Na·n würde 34,7 p.C. Brom und 6,68 p.C. Natron enthalten.

Aus dem wiederholt gereinigten bromstearinsauren Na·n habe ich die Bromstearinsäure durch Zersetzung mitst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Sie stellt eine lbliche Substanz dar, welche keine deutliche krystalliıche Structur zeigt, sie ist ölartig, unlöslich in Wasser, ır leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 41°C. d hat bei 20°C. ein sp. G. von 1,0653. Sie bildet mit den kalien Verbindungen, welche grosse Aehnlichkeit mit den ifen haben; wie diese bilden sie bei Erwärmung mit einer ·ingen Menge Wasser schleimige Substanzen, welche den ɜnst von Seife sehr gut erfüllen. Der Unterschied zwien den Alkali-Salzen der eigentlichen Fettsäuren und deı der Bromstearinsäure lässt sich aber schon daran leicht .ennen, dass letztere bei der Absonderung aus einer alıolischen Lösung eine *deutlich* krystallinische Structur itzen, erstere sich in der Form einer Gallerte daraus ab-

scheiden. Die Verbindungen von Bromstearinsäure mit Alkalien lösen sich ohne Zersetzung in verdünntem Alkohol und präcipitiren die Salzlösungen der meisten schweren Metalle. Wie bei den fetten Säuren $C_nH_nO_4$ ist das Kalisalz viel leichter löslich in Wasser wie das Natronsalz.

Umwandlung der Bromstearinsäure in eine Säure von der Formel $C_{36}H_{34}O_4$

Um das in der Stearinsäure durch Substitution aufgenommene Bromäquivalent zu eliminiren, habe ich zwei Methoden versucht, nämlich die Erhitzung der Bromstearinsäure mit einen Ueberschuss von Alkali und zweitens die Erhitzung des bromstearinsauren Silberoxyds für sich mit Wasser. Erstere gab mir kein günstiges Resultat; zwar meinte ich aus den Erscheinungen bei der Einwirkung von Alkalien auf die Chlor- und Bromsubstitute der Essigsäure u. s. w. schliessen zu können, dass die Bromstearinsäure bei Erhitzung mit einer Lösung von Alkali, diesem das Brom bald abgeben würde; allein diess war nicht der Fall und die Reaction ging so äusserst langsam von Statten, dass ich die Operation unterbrach und zur zweiten Methode schritt. Diese entsprach meinem Zwecke vollständig. Beim Kochen von Wasser, worin das Silbersalz der Bromstearinsäure suspendirt wird, während einiger Stunden schied sich allmählig eine ölartige Substanz ab, welche sich bald vom eingeschlossenen Bromsilber losriss, bald damit innig gemengt zu Boden sank. Mittelst Alkohols wurden beide leicht von einander getrennt, und, als ich die alkoholische Flüssigkeit unter Zusatz von Wasser verdampfte, sah ich bald eine hellgelbe Flüssigkeit auf dem wässerigen Alkohol schwimmen, die sich allmählich vermehrte und beim Erkalten zu einer schmalzähnlichen Materie ohne krystallinische Structur erstarrte. Bei meinen ersten Versuchen über die Umwandlung der Bromstearinsäure erhielt ich die eben genannte Verbindung noch sehr unrein und fand noch 2—3 p.C. Brom darin. Diess rührte daher, dass ich, um zu grossen Verlust an Material zu vermeiden, zur Bereitung des Silbersalzes eine Portion bromstearinsauren Natrons benutzte, welche nur zweimal umkrystallisirt war und noch ein wenig bibrom-

ırinsaures Natron enthielt. Das eingemengte bibromstea-saure Silberoxyd musste beim Kochen mit Wasser die dung einer Säure $C_{36}{}^{H_{33}}_{Br}O_4$ veranlasen. — Später zeigte h, dass das erhaltene rohe Product durch Destillation ·einigt werden konnte. Im Anfang der Destillation geht t eine fast farblose, bromfreie Substanz über und erst iter zersetzt sich die bromhaltende eingemengte Fettsäure.

Der mittelste Theil des bei der Destillation erhaltenen oductes welcher ganz farblos war und unverändert destil-:e, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,2601 Grm. der Säure, bei 100° während einer Stunde schmolzen, gaben 0,2826 Grm. Wasser und 0,7272 Grm. ›hlensäure.

2) 0,3375 Grm. der Säure (von einer zweiten Präpara-n) während einer Stunde bei 100° geschmolzen, gaben 3594 Grm. Wasser und 0,9354 Grm. Kohlensäure.

Hieraus wird folgende procentische Zusammensetzung rechnet.

	1.	2.
C	76,25	76,06
H	12,07	11,91

Die Formel, welche diesen Zahlen am besten entspricht, , $C_{36}H_{34}O_4$; sie erheischt folgenden Procentgehalt an Koh-a- und Wasserstoff.

C	76,60
H	12,06

Hieraus erhellt also, dass die Umwandlung des brom-earinsauren Silberoxyds in der Weise vor sich geht, dass $_{36}H_{24}(BrAg)O_4$ sich spaltet in $C_{36}H_{34}O_4$ und BrAg ohne ufnahme von Wasser.

Es blieb mir jetzt noch übrig zu entscheiden, ob die ›n mir gefundene Verbindung mit der Elaidinsäure iden-sch sei oder nicht. Ich glaube annehmen zu können, dass ess nicht der Fall sei und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die Elaidinsäure hat einen Schmelzpunkt von + 45°; e gefundene Fettsäure schmilzt bei + 35°C.

2) Elaidinsäure löst sich weniger leicht in Alkohol als e vorliegende Verbindung. Während bei Verdampfung der

alkoholischen Lösung erstere in schönen und deutli
Krystallen erhalten wird, konnte ich von der letztern
Verdampfung nichts anderes erhalten als eine schm
amorphe Masse, welche einem weichen thierischen Fett
kommen ähnlich war.

3) Die von mir gefundene Säure hat einen eigentl
chen schwachen Geruch, den sie behält, wenn sie zu
Seife verarbeitet wird, und aus dieser nach wieder
Krystallisation aus Alkohol, die Säure wieder abge
den wird.

Die Aehnlichkeit der neuen Verbindung $C_{36}H_{34}C$
den eigentlichen fetten Säuren ist übrigens sehr gross.
die Säuren $C_nH_nO_4$ mit niedrigem Aequivalent und w
Elaidinsäure destillirt sie unverändert über. Sie bild
Alkalien wahre Seifen, deren alkoholische Lösung di
sungen der meisten Metallsalze niederschlägt. Ich übe
es Anderen, die von mir gefundenen Resultate zu b
gen und für die neue mit Oelsäure und Elaidinsäure is
Substanz einen passenden Namen zu finden.

Es sei mir erlaubt, hier noch die Resultate der A
sen von verschiedenen unreinen bromhaltigen Portion
neuen Säure mitzutheilen. Sie können einigermaasse
Bestätigung der Formel $C_{36}H_{34}O_4$ dienen; besonders
man bedenkt, dass, wenn die Menge Brom in jeder d
reinen Säuren als der Verbindung $C_{36}{}^{H_{33}}_{Br}O_4$ angehöri
trachtet, und sodann der totale Gehalt an Kohlen- und
serstoff berechnet wird, dieselbe procentische Zusar
setzung erhalten wird, welche die Analyse gab:

	1.	2.	3.
C	73,80	74,51	74,63
H	12,19	12,04	12,25

Der Bromgehalt in diesen drei Gemengen war folg

1. 3,33 %
2. 2,15
3. 2,10

Berechnet man diesen als $C_{36}{}^{H_{33}}_{Br}O_4$, so findet man
die Säure 1 bestand aus 15,02 p.C. $C_{36}{}^{H_{33}}_{Br}O_4$ und

p.C. $C_{36}H_{34}O_4$; Nr. 2 aus 9,7 $C_{36}{}^{H_{33}}_{Br}O_4$ und 90,3 p.C.$C_{36}H_{34}O_4$ und endlich Nr. 3 aus 9,74 p.C. der ersteren, und 90,53 p.C. der letzteren Säure.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente welche diesen Gemengen entsprächen wären:

	1.	2.	3.
C	74,08	74,97	75,01
H	11,62	11,78	11,78

Die oben angeführten Analysen, ausgeführt mit Säuren, welche noch nicht destillirt waren liefern zugleich den Beweis, dass in der That bei der Destillation der neuen Säure keine Zersetzung eintritt.

XXVIII.

Untersuchung über die in der Cocosbutter enthaltenen flüchtigen Fettsäuren.

Von

Dr. **A. C. Oudemans** jun.,
Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Bei einer früheren von mir publicirten Untersuchung über die festen Fettsäuren der Cocosbutter (dies. Journ. LXXXI, 367), habe ich gefunden, dass diese zum grössten Theil aus Laurinsäure bestehen, jedoch einen sehr geringen Gehalt an Palmitinsäure und Myristinsäure enthalten. Ich habe neuerdings auch die flüchtigen Fettsäuren untersucht und habe dabei die früheren von Görgey erhaltenen Resultate bestätigt gefunden.

Eine Menge von ungefähr 3 Kilogrm. Cocosbutter wurde mit Kali verseift und die Seife nachher in einer kupfernen Destillirblase durch Schwefelsäure zersetzt und sogleich der Helm aufgesetzt. Die übergegangene Flüssigkeit trennte sich allmählich in zwei Theile, eine wässrige Lösung von



sich von selbst von der wa
hatten, wogen ungefähr 600 G

A. Untersuchung de

Das butterartige Gemenge
Alkohol von 28° gelöst und ei
mittelst essigsauren Baryts unt
zu Zeit ein wenig Ammon z
säure abzustumpfen. Auf d
verschiedene Portionen von B
schiedenen Säuren wurden a
Sie krystallisirten alle aus A
von 0° C. und hatten einen
42° C. Das zuletzt erhaltene
welche bei der Analyse 72,35

Die restirende Flüssigkei
Baryt keinen weiteren Niede
essigsaurem Kalk versetzt in
durch die Säuren mit einem
in Verbindung mit Kalk sich

In der That entstand auch
bestand wieder zum grössten
Nach einigen weiteren Forsch
legenheit zu erfahren, dass b
die fractionirte Präcipitation l

Salze sehr verschieden ist; sie ist dagegen äusserst zeit-·aubend, wenn man die Trennung von caprinsaurem und aurinsaurem Baryt bezweckt, denn obgleich auch diese ;wei Salze eine ziemlich verschiedene Löslichkeit in Wasser ıaben, so bedarf man enorme Massen Wasser, um eine nur ;eringe Menge caprinsauren Baryt zu lösen. Ausserdem ;eht die Lösung dieses Salzes äusserst langsam von Statten.

Die ganze Masse, welche nach der Absonderung der Laurinsäure übrig blieb, wurde also mit Ammon in Ueber-schuss versetzt und mit Chlorbaryum niedergeschlagen und sodann wurden die Barytsalze mit viel Wasser wiederholt ausgekocht und die Flüssigkeit heiss filtrirt. Nach einigen Minuten setzte sich in der Regel eine geringe Menge eines weissen Salzes ab, welches in jeder Hinsicht eine vollkommene Aehnlichkeit mit dem von Görgey beschriebenen caprinsaurem Baryt zeigte und unter dem Mikroskop als ein krystallinischer Körper erschien. Die nach vollkommener Erkaltung nochmals filtrirte Flüssigkeit lieferte bei weiterer Eindampfung und Stehenlassen eine krystallinische Masse, von den ersten dürftigen Krystallen ganz und gar verschieden und der Beschreibung des caprylsauren Baryts entsprechend. Ich erwähne hier noch, dass ich niemals die Krystallisation von laurinsaurem Baryt, wie sie Görgey beschreibt, wahrgenommen habe. Niemals wurde, sogleich nach Filtration der heissen Flüssigkeit, die Abscheidung eines weissen Salzes gesehen. Vielleicht lässt sich diess abweichende Verhältniss dadurch erklären, dass die relative Menge der verschiedenen Barytsalze bei mir eine andere war als bei Görgey's Untersuchungen; ich erinnere, dass die grösste Masse der Laurinsäure vorher schon weggeschafft worden war.

Nachdem ich eine ziemlich grosse Menge der von mir für caprinsauren und caprylsauren Baryt gehaltenen Salze gesammelt hatte, wurden diese jedes für sich durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und dabei in verschiedenen Portionen auskrystallisirt.

Die verschiedenen nach einander gesammelten Theile der beiden physisch verschiedenen Salze waren, wie die Barytbestimmung erwies, von gleicher Zusammensetzung.



0,2380 Grm. gaben 0,0923

Hieraus berechnet man fol

C	42,84
H	6,98
Ag	—

Die Formel $C_{20}H_{19}AgO_4$ (

C	4
H	
Ag	3

Weiter gaben 0,1594 Grm. Barytsalzes 0,0644 $BaOCO_2$ = des caprinsauren Baryts erhe p.C. BaO.

II. Analyse eines Zinksalz sirten Barytsalze erhalten.

0,2774 Grm.	gaben		0,5503
0,4266	„	„	0,8491
0,5278	„	„	0,1151

Aus diesen Zahlen ergie setzung in Procenten:

C	54,28
H	8,70
ZnO	—

Die Formel $C_{20}H_{19}ZnO_4$

B. Untersuchung der wässrigen Flüssigkeit.

Die früher erwähnte Flüssigkeit, welche die in Wasser
sten Fettsäuren enthielt und mit Baryt übersättigt war,
rte bei gehöriger Concentration eine grosse Menge der
stalle, welche ich als caprylsauren Baryt kennen gelernt
, nebst einer geringen Quantität caprinsauren Baryts.
ıdem sich keine Krystalle dieser zwei Verbindungen
r zeigten, blieb eine syrupöse eigenthümlich riechende
ıng eines Barytsalzes zurück, deren ganze Menge nur
, 50 Grm. betrug. Unter einer Glocke mit Schwefel-
einer trocknen Atmosphäre ausgesetzt, gab sie endlich
braune Krystallmasse, welche durch weiteres Krystalli-
ı gereinigt wurde. Zuletzt erhielt ich so eine geringe
ge kleine kugelförmige Krystalle. Ein daraus bereitetes
salz zeigte sich bei der Analyse als capronsaures
oxyd:

0,3151 Grm. bei 75° C. getrocknet, gaben 0,5663 Grm.
und 0,2137 Grm. HO.

0,4251 Grm. bei 75° C. getrocknet, gaben 0,1527 Grm. ZnO.

Hieraus berechnet man folgende Procente an Kohlen-
, Wasserstoff und Zinkoxyd:

C	49,00	—
H	7,53	—
ZnO	—	27,5

Die Formel des capronsauren Zinkoxyds entspricht
nden Zahlen:

C	48,81
H	7,45
ZnO	27,45

Aus der oben mitgetheilten Untersuchung ergiebt sich
die Bestätigung der früher von Görgey erhaltenen
ltate, und ist die Anwesenheit von Caprinsäure, Capryl-
und Capronsäure in der Cocosbutter ausser Zweifel
tzt. Ich habe mich vergeblich bemüht, auch Butter-
darin nachzuweisen. Die Mutterlauge, welche vom
onsauren Baryt abgegossen war, lieferte bei weiterer
tallisation bis zum letzten Tropfen stets dasselbe Salz.



XXI

Untersuchung einiger

Von

Dr. A. C. Oude
Assistenten am chemischen I

Die laurinsauren Salze sin
sucht, und soweit mir bekannt i
von Marsson (Ann. d. Chem
Görgey (Ann. der Chem. u. I
Heintz (Ann. der Chem. u. Pl
und in Bezug auf ihre Zusamm
erforscht. Ich habe versucht, die
zufüllen und theile im Folgend
suchung einiger Laurate mit, we
mir zu Gebote stehenden reine

Die Bereitung der neutr
Natron kann stets in der We
... mit einem grossen Ueb

n kann. — Die neutralen Verbindungen der Basen der 'eiten und folgenden Gruppen können im Allgemeinen rch Präcipitiren einer neutralen Salzauflösung mit einer sung von neutralem Kali- oder Natronlaurat erhalten rden. Einige derselben werden jedoch ebenfalls erhalten, nn Laurinsäure in heissem Alkohol gelöst und der heis- ı Lösung ein Acetat zugefügt wird. Ist die Lösung so rdünnt, dass nicht sogleich ein Niederschlag gebildet rd, so krystallisirt die Verbindung beim Erkalten oft sehr ıön. Besonders ist diess der Fall beim Magnesiasalze.

Ausser den neutralen Lauraten giebt es wenigstens ch eine Reihe von sauren Salzen. Ich habe mit Gewiss- ·it diejenige nachweisen können, welche der Formel $_{24}H_{23}MO_4 + C_{24}H_{24}O_4$ angehört. Die respective Kali- und atronverbindung werden erhalten, wenn man einer äqui- alenten Menge des neutralen Salzes eine äquivalente Quan- ıtät der freien Säure zufügt, das Gemenge mit Wasser er- 'ärmt und mit Alkohol versetzt. Die freie Säure löst sich ı der neutralen Seife auf, und bei Gebrauch einer hin- ·ichenden Quantität Alkohol setzt sich nach dem Erkalten ne ansehnliche weisse Krystallmasse ab, welche unter dem ikroskop als ein Haufwerk von sehr feinen in der Länge sgezogenen verfilzten Fäden erscheint.

Das saure Ammoniaksalz lässt sich leichter erhalten, ın man Laurinsäure in verdünntem Alkohol löst, so viel ımon zufügt, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht, l nun das Ganze so lange kocht, bis der Geruch nach ımoniak ganz wieder verschwunden ist. Die rückstän- ;e Masse ist dann *doppelt-laurinsaures Ammoniak.* Setzt man ·hrend des Kochens von Zeit zu Zeit, wenn die Masse fest · werden anfängt, Alkohol zu, so krystallisirt beim Er- ılten eine Salzmasse aus, welche dem doppelt-laurinsaurem ·ali ganz ähnlich ist.

Von anderen als den bisher genannten habe ich keine ıuren Laurate von constanter Zusammensetzung erhalten önnen. Fügt man eine alkoholische oder wässrige Lösung nes Alkalibilaurats zu einer Lösung eines neutralen Kalk- ler Barytsalzes, so bildet sich nur ein Niederschlag aus ›utralem Salze bestehend; der Ueberschuss von Säure



rate der mit MgO isomorphe
sere Löslichkeit in warmem
In Alkohol, der Essigsäure e
lichen Salze ziemlich leicht
einer gesättigten, essigsäureh
vielen Fällen (bei BaO, MgO
in deutlichen Krystallen.

Die neutralen und sauren
Temperatur; der Schmelzpunk
der im Salz enthaltenen Bas
ertragen eine Temperatur vo
dagegen werden die Laurate
isomorphen Basen schon bei
flüssig. Auch die Laurate vo
werden unter dem Siedepunk
merkwürdig, wie verschieden
bei höherer Temperatur ist
Baryt- und Strontiansalz bei
setzung erleiden, verlieren di
Magnesiagruppe oder Basen
100—120° C. eine gewisse M
die letztgenannten Salze nac
kalten, so bleibt das Residu
Stunden lang flüssig und erst
Masse.

det, welche bei Zufügung von mehr Wasser allmählich nz zu einer klaren Flüssigkeit sich umgestaltet. 100 Th. asserfreier Alkohol lösen beim Siedepunkte 38 Th., bei 5° C. 4½ Th. des trocknen Salzes auf. Durch viel Wasser ird die Lösung des Salzes zersetzt. Kali gefunden 19,3 p.C.

Saures laurinsaures Kali, $C_{24}H_{23}KO_4 + C_{24}H_{24}O_4$.

Weisses krystallinisches Salz, in wenig kochendem Vasser löslich, mit viel Wasser eine milchartige äusserst chwierig filtrirbare Flüssigkeit gebend. 100 Th. absoluter Alkohol lösen in der Kochhitze 400 Th., bei 16° C. nur ¼ Th. des Salzes.

Laurinsaures Natron, $C_{24}H_{23}NaO_4$.

Das laurinsaure Natron ist wie das entsprechende Kalisalz eine weisse Salzmasse. Seine alkoholische Lösung giebt bei freiwilliger Verdampfung bisweilen deutlich krystallinische Efflorescenzen. Die Zusammensetzung des bei 120° C. getrockneten Salzes ist $C_{24}H_{23}NaO_4$. In wenig Wasser löst es sich vollkommen; durch viel Wasser wird las Salz zersetzt. 100 Th. absoluter Alkohol lösen in der Kochhitze 14½, bei 15° C. nur 2½ Th. des trocknen Salzes. In Natron wurde gefunden 14,07 p.C.

Saures laurinsaures Natron, $C_{24}H_{23}NaO_4 + C_{24}H_{24}O_4$.

Dieses Salz ist dem sauren Kalisalze ganz analog. 00 Th. Alkohol von 15° C. lösen beinahe 2 Theile davon uf. Seine Löslichkeit in kochendem Alkohol ist sehr gross. ine Menge von 5,708 Grm. des trocknen Salzes wurde in 332 Grm. kochendem absoluten Alkohol allmählich ganz nd gar gelöst. Noch war die Flüssigkeit nicht gesättigt. angel an Material hinderte mich, die Löslichkeitsbestimmung fortzusetzen.

Laurinsaures Ammoniak.

Versetzt man Laurinsäure, welche mit einer geringen enge Wasser erwärmt wird, mit Ammoniak im Ueberhuss, so verschwindet die ölartige Säure und es entsteht ne Gallerte von neutralem laurinsauren Ammoniak, das



Die Bereitung dieses Sal
Es zeigt unterm Mikroskop b
Krystallform wie das Kalisal
durch eine viel grössere Lösl
absoluten Alkohol lösen sic]
Ammonsalzes. In siedendem
viel löslicher als das entspr
Die Bestimmung des Ammo
sprach der theoretischen For
vollkommen. — Fügt man z
Bilaurats Ammon, so zerfl
bildet sogleich das sehr lösl

Laurinsaurer Ba

Weisses undeutlich kry
wasser. Görgey hat früher
dung in Alkohol untersucht.
den meinigen verschieden, v
darf man einer viel grössere
um eine gewisse Quantität
Görgey angegeben wird.
Versuche stets denselben E
men zu können, dass Gör
behaftet sind. Diess möcht

1000000 Th. siedenden Alkohols lösen 1009 Th. Barytsalz.
„ „ Alkohol von 15° C. „ 187 „ „
„ „ siedenden Wassers „ 698 „ „
„ „ Wasser von 15° C. „ 54 „ „
Baryt gefunden 28,29 p.C.

Laurinsaurer Strontian, $C_{24}H_{23}SrO_4 + HO$.

Dieses Salz, aus einer Lösung von salpetersaurem Strontian mittelst neutralen laurinsauren Natrons präcipitirt, mit kaltem Wasser ausgespült, an der Luft getrocknet und nachher einige Tage einer trocknen Atmosphäre ausgesetzt, gab einen Wassergehalt von 3,51 p.C., entsprechend der Formel $C_{24}H_{23}SrO_4 + HO$. Es stellt ein weisses Pulver dar, das, aus Alkohol krystallisirt, sich unterm Mikroskop deutlich als eine krystallinische Substanz erkennen lässt. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist folgende:
1000000 Th. kochenden Alkohols lösen 3590 Th. Strontiansalz.
„ „ Alkohol von 15° C. „ 598 „ „
„ „ kochenden Wassers „ 360 „ „
„ „ Wasser von 15° C. „ 272 „ „
Strontian gefunden 3,51 p.C. im getrockneten Salz.

Laurinsaurer Kalk, $C_{24}H_{23}CaO_4 + HO$.

Durch Präcipitation mit laurinsaurem Natron erhält man dieses Salz als einen flockigen voluminösen Niederschlag, der beim Trocknen sehr stark schwindet und unterm Mikroskop beobachtet sehr feine Krystalle zeigt, deren Form jedoch nicht zu erkennen. Das lufttrockne Salz hat die Formel $C_{24}H_{23}CaO_4 + HO$.
1000000 Th. kochenden Alkohols lösen 22020 Th. Kalksalz.
„ „ Alkohol von 15° C. „ 719 „ „
„ „ kochenden Wassers „ 547 „ „
„ „ Wasser von 15° C. „ 39 „ „
Kalk gefunden 11,95 im wasserhaltigen Salze.

Laurinsaure Magnesia, $C_{24}H_{23}MgO_4 + 3.HO$.

Diese Verbindung unterscheidet sich von der schon beschriebenen durch ihre viel grössere Löslichkeit in Al-

14*



1000000 Th. kochenden Alk
Magnesiasalzes.
1000000 Th. Alkohol von 1
Magnesiasalzes.
1000000 Th. siedenden Wass
siasalzes.
1000000 Th. Wasser von 15°
siasalzes.
Wasser gefunden = 11,33

Laurinsaures Zinkoxy

Weisses Salz, das bei +
Erkalten dann eine hornartig
lässt. Unter dem Mikroskop
grösserung eine deutlich krys
präcipitirte Salz scheint ein,
wasser zu enthalten, diese
nen Atmospähre abzugeben.
aus meinen Analysen zu fol
trocknen Salz) 4,5 p.C., ein
Tage unter dem Exsiccator
fand. Die Formel mit 1 A
von 3,6 p.C. Wasser.
1000000 Th. siedenden Alk

urinsaures Manganoxydul, $C_{24}H_{23}MnO_4 + x.HO$.

əse Verbindung bildet ein rosafarbiges oder weisses, ι krystallinisches Salz, wie das Magnesiasalz in rmigen Aggregaten krystallisirend. In siedendem . und in der Luft bei $+75^0$ C. schmilzt es. Man ›ei diesem Salz, gleich wie bei dem vorigen, einen rschiedenen Gehalt an Krystallwasser, je nachdem ər oder kürzer an der Luft gelegen hat. So erhielt ərschiedenen Versuchen 3,4 — 6,11 — 8,01 p.C. Wasser. rmel mit 1 Aeq. HO fordert 3,9, die mit 2.HO 7,36 mit 3.HO 16,65 p.C. Wasser.

› Th. siedenden Alkohols lösen 3820 Th. des Man-ιoxydulsalzes.

› Th. Alkohol von 15⁰ C. lösen 481 Th. des Man-ιoxydulsalzes.

› Th. siedenden Wassers lösen 401 Th. des Mangan-ʳdulsalzes.

› Th. Wasser von 15^0 C. lösen 11 Th. des Mangan-ʸdulsalzes.

nganoxydul und Wasser gefunden:

1) 3,4 HO.
2) 6,11 HO und 14,19 MnO.
3) 8,01 HO und 13,9 MnO.
4) 8,01 HO und 14,67 MnO.

urinsaures Nickeloxydul, $C_{24}H_{23}NiO_4 + \left.\begin{matrix}1 \text{ aq.} \\ 3 \text{ aq.}\end{matrix}\right\}$?

llgrünes Salz, bei 300maliger Vergrösserung undeut-ʳstallinisches Salz, das bei $+85^0$ C. schmilzt. Die ıungen des Krystallwassers ergaben einen Gehalt von 3 HO. Eine Bestimmung gab nämlich 10,19 p.C. ›p. 3 Aeq. HO; beim Trocknen einer anderen Por-. einer zweiten Bereitung erhaltenen Salzes erhielt p.C., was mit 1 Aeq. HO (3,8 p.C.) übereinstimmt. slichkeit in Wasser und Alkohol ist folgende:



Laurinsaures Kobaltoxyd

Blassrothes Salz, bei 30
stallinisches Salz, das bei +
hitzen ändert sich die blass
violette. Die Formel des
$C_{24}H_{23}CoO_4 + HO$. Die Löslic
ist folgende:

1000000 Th. siedenden Alk
„ „ Alkohol von 1
„ „ siedenden Wa
„ „ Wasser von 1
Wasser gefu

Laurinsaures Kupfe

Hellblaues Salz, das be
grünen Flüssigkeit zusamm
Krystallwasser und ist bei ei
kaum als ein krystallinisch
Löslichkeit in Wasser und A
gegeben:

1000000 Th. siedenden Alk
„ „ Alkohol von
„ „ siedenden Wa

1000000 Th.	siedenden Alkohols	lösen	2350	Th.	Salz.
„ „	Alkohol von 15° C.	„	47	„	„
„ „	siedenden Wassers	„	11	„	„
„ „	Wasser von 15° C.	„	0	„	„

Bleioxyd gefunden 36,41 p.C.

Laurinsaures Silberoxyd, $C_{24}H_{23}AgO_4$.

Weisses aus Alkohol sich abscheidendes Salz, das sich m Licht und in feuchtem Zustande schwärzt. Durch Kochen mit Alkohol wird es einigermaassen zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt es. Im lufttrocknen Zustande enthält es kein Krystallwasser.

1000000 Th.	siedenden Alkohols	lösen	824	Th.	Salz.
„ „	Alkohol von 15° C.	„	323	„	„
„ „	siedenden Wassers	„	405	„	„
„ „	Wasser von 15° C.	„	1	„	„

Silber gefunden 35,01 p.C.

XXX.

Untersuchung der in der Shea-Butter enthaltenen Fettsäuren.

Von

Dr. **A. C. Oudemans** jun.,
Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Die Shea-Butter ist ein Fett, das aus den Früchten on *Bassia Parkii* gezogen wird und im westlichen Afrika ielfach als Nahrungsmittel benutzt wird. Es ist von homson und Wood untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXII, 273 und Phil. Mag. V, 350). Diese Chemiker beıreiben diese Shea-Butter als eine grünlichweisse Subnz, welche bei 35° C. weich wird und bei 43° C. schmilzt. rch Absonderung der Fettsäuren aus dem Fette und hs Mal wiederholte Krystallisation erhielten sie eine



Die Zusammensetzung de:
wird durch folgende Zahlen :

AgO
C
H

Da ich gerade im Besi
Shea-Butter war, schien es r
von Thomson und Wood
nisse zu prüfen und zu erfors
dene Margarinsäure als ein G
Palmitinsäure erkannt werde

Ich verseifte ungefähr 1
löste die gebildete Seife in
Salzsäure. Die abgeschieden
gelöst und die nach einem T.
auf ein Filter gebracht und
vereinigten alkoholischen Flü
in Ueberschuss versetzt und
schlagen, weiter wurde dieses
waschen und getrocknet war,
zogen. Bei Verdampfung de
sich ein Salz ab, das sich,
enthaltenen Säure gegen s
Kalk erwies.

A schmolz bei 69° C.
B „ „ 68° C.
C „ „ 68,5° C.
D „ „ 67° C.
E „ „ 65° C.

Die Portionen A, B und C wurden jetzt noch einmal .e für sich durch factionirte Präcipitation in verschiedene .eile gespalten; dabei sorgte ich, dass der erste aus A von .em ausgeschiedene Theil sehr gering war, damit, falls achinsäure zugegen wäre, diese sich darin erkennen liesse. .s Ergebniss dieser Operation war eine Reihe von .gnesia-Salzen, worin folgende Säuren aufgefunden wurden.

	A	B	C
1	69°	69°	69°
2	69°	68,5°	68,5°
3	65°	68°	68,5°
4	68,5°	68°	

Es erhellte also aus meinen Versuchen, dass die Poronen A, B und C aus fast reiner Stearinsäure bestanden.)iess wurde auch weiter bestätigt durch eine Elementaranayse der Säure C 3, wovon 0,2774 Grm. 0,7118 Grm. CO_2 ınd 0,3188 Grm. Wasser. (= 75,88 p.C. C. und 12,77 p.C. I) gaben.

Die Portionen D und E, welche Schmelzpunkte von ;7° und 65° hatten, konnten noch Palmitinsäure enthalten. }eim Umkrystallisiren dieser zwei Theile erhielt ich aber ofort Krystalle welche bei 69° C. schmolzen; was ausserlem noch in der Mutterlauge übrig blieb, war so gering der }uantität nach, dass es unmöglich war Palmitinsäure mit Gerissheit darin nachzuweisen. Macht diese Verbindung in der 'hat einen Bestandtheil der Shea-Butter aus, so muss ihre Ienge äusserst gering sein und ich glaube, dass kaum ein Iaterial zu finden wäre, woraus vollkommen reine Stearinäure leichter zu bereiten wäre als aus der Shea-Butter, vorusgesetzt dass diese mit der von mir untersuchten Substanz ets analog ist.

Die relative Menge der Oelsäure und der festen Fettare in der Shea-Butter bestimmte ich durch Extraction r neutralen Bleisalze, aus einer kleinen Quantität der geschten Fettsäuren bereitet, mit Aether, und durch Wä-



nen von Thomson und W
ziehung auf den Schmelzpun
fanden einen Schmelzpunkt v
Säure nach meinen Versuche
Die von Thomson und W
Silbersalzes stimmt viel bess
der Stearinsäure als mit der d
überein, wie in Folgendem ü

	Gefunden.	C_{34}
C	54,5—54,9	
H	8,8— 9,2	
AgO	29,3—30,2	

Ich nehme hieraus Vera
auf die Bestimmung des Sc
und Wood kein grosser We
dass die beiden Chemiker w
als Hauptbestandtheil der Sä
den haben.

X

Untersuchung der i
fetten

re (*Scheik. Verhandel. en onderzoekingen*, II, 2. p. 180, 58]) und theilte darunter Einiges mit, das in Folgendem z zusammengefasst werden kann.

„Das Mohnöl enthält eine flüssige Säure von der For- $C_{32}H_{28}O_4$ von derselben Zusammensetzung als die von hüler gefundene Leinölsäure, und wahrscheinlich damit itisch. Die Zahlen, woraus obige Formel abgeleitet de, sind die, welche bei der Analyse der freien Säure alten wurden, nämlich

C	76,02	75,71
H	11,46	11,43

(Die Formel $C_{32}H_{28}O_4$ erheischt 76,18 p.C. C und 11,11 . H). Aus einer Analyse eines Kalksalzes, welches sich er anderen sehr verschiedenen Kalksalzen am meisten itral verhielt, wurde auf das Aequivalent $C_{32}H_{28}O_4$ für die e Säure geschlossen

(C 69,95—70,12 H 10,35—10,87 CaO 9,72)

Wie Schüler für die Leinölsäure angiebt, zeigt die ire eine grosse Neigung, saure Salze zu bilden. Durch petersäure und Untersalpetersäure wird sie nicht fest, idern in eine schmierige orangefarbige Masse verwandelt."

Ich habe vor Kurzem auch die festen Fettsäuren des hnöls untersucht und habe darin nur Palmitinsäure l Stearinsäure auffinden können. Die Quantität der en Fettsäure, aus dem in Aether unlöslichen Kalk- ze bereitet, welche mir zum Gebote stand, betrug Ganzen 100 Grm. Durch wiederholte Krystallisation aus cohol wurden hieraus 45 Grm. einer ziemlich schwer melzbaren Säure erhalten. Diese wurden in Alkohol ge- und einer fractionirten Präcipitation unterworfen (A); n so wurden auch die vereinigten Mutterlaugen behan- , worin die übrige Masse gelöst war. (B) Die Säuren beiden Portionen erhalten zeigten folgende Schmelz- kte:

A	1	55°	B	1	57°
	2	56°		2	56°
	3	56°		3	56°
	4	60°		4	59°
	5	61°		5	54° } sehr dunkel gefärbt durch anhängende oxydirte Papaverölsäure.
				6	53°
				7	52°
				8	52°

Eine weitere Trennung der vereinigten Portionen A 1 und A 2 gab folgendes Resultat:

A 1 und A 2	a	64°
	b	60°
	c	58°
	d	54°

Der hohe Schmelzpunkt der Portion A wies natürlich auf einen Gehalt einer Säure mit grösserem Gehalt als C_{32}; ich trennte daher diesen Theil nochmals nach der Methode von Heintz in verschiedene Portionen, unter welchen die am ersten abgeschiedene einen Schmelzpunkt von 66° C, nach Krystallisation aus Alkohol von 69° C. zeigte und sich weiter nicht zerlegen liess. Diese Säure war wie die Analyse bestätigte Stearinsäure (C = 75,7 H = 12,86).

Eine weitere Untersuchung der Säure-Portionen A 5, und B 5, B 6, B 7 und B 8 lehrte, dass diese hauptsächlich aus Palmitinsäure bestanden. B 6, B 7 und B 8 waren ganz frei von Stearinsäure und gaben nach Krystallisation aus Alkohol sofort Säuren mit einem Schmelzpunkt von 62° C. welche nicht weiter zerlegbar waren.

Die Analysen des aus B 5 erhaltenen gereinigten Productes gab 74,81 p.C. C. und 12,64 p.C. H.

Myristinsäure und Laurinsäure konnte in den alkoholischen Flüssigkeiten nach Absonderung der Portionen B 5, B 6, B 7 und B 8 nicht aufgefunden werden. Ich kann also nur Stearinsäure und Palmitinsäure als Bestandtheile der festen Fettsäure aus Mohnöl nennen.

XXXII.
eber ein neues Homologon des Benzyl-Alkohols.

Ueber die Untersuchung der harzähnlichen Substanz n Ficus rubiginosa durch Warren de la Rue und Hugo üller, von denen wir früher eine kurze Aedeutung gan (s. dies. Journ. LXXXIII, 515) liegen jetzt ausführliere Mittheilungen vor (Journ. Chem. Soc. XV, 62).

Das fragliche Gummiharz gleicht sehr dem Euphorbium, ldet unregelmässige, auch stalaktitische Formen und ist eistentheils durchlöchert von einem Käfer aus dem Gehlecht Curculio, der von dem frisch ausfliessenden Harz ι leben scheint. Ob er selbst durch Stiche das Ausfliessen s Harzes veranlasst, war nicht zu entscheiden.

Die Farbe des Gummis ist schmutzig gelb oder roth is weiss. Es ist brüchig, doch im Innern etwas zäh und esshalb schwer zu pulvern, undurchsichtig, auf dem Bruch achsähnlich. Bei 30°C. wird es weich und gleicht dann iutta-Percha, plastisch und doch nicht klebrig (wenn es inlänglich mit Wasser befeuchtet ist). An und für sich eruch- und geschmacklos entwickelt es erhitzt einen wachshnlichen Geruch und giebt gekaut einen eigenthümlichen eschmack.

Völlig unlöslich in Wasser, wird es von den gewöhnchen Lösungsmitteln harzartiger Substanzen leicht aufgeommen, dagegen nicht von Aetzalkalien. Mittelst kalten Veingeists gelingt es, einige besondere Bestandtheile dieses larzes abzuscheiden. Das in demselben leicht Lösliche bilet nach dem Ausfällen durch Wasser oder nach Abdestilrung des Weingeists eine amorphe harzähnliche Materie. er weisse unlösliche Theil löst sich theilweis in siedendem lkohol und daraus scheidet sich beim Erkalten eine farbse Krystallmasse aus. Schliesslich kann aus dem Ungesten noch durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff etus Kautschuk extrahirt werden und dann hinterbleiben e mechanischen Verunreinigungen an Rinde, Sand etc.



Sycoretin nennen, ...
Die hellbraune Farbe der L
holte Ausfällung mit Wasser
füllten im Weingeist entfern
partielle Ausfällung mit Was
denen der eine reicher an
und beim Kauen klebrig wi
Harz schmeckt.

Das Sycoretin ist weiss,
chendem Wasser und erhebt
Oberfläche. Gepulvert wird
lich in Wasser, verdünnten
sich leicht in Weingeist, Aeth
Etwas über 100° C. schäum
dem eigenthümlichen Geruch
rer Temperatur fliesst es ru
fangs ein bewegliches Liqui
theerähnliche Substanz über
ein wenig Kohle. Das De
verbrannter Kautschuck und
diese an Natron gebunden u
lirt, so geht eine Flüssigke
Kautschuck und dann ein
bräunendes Oel über.

Gegen Schwefelsäure u

10⁰C. erkalteten Mutterlauge zu erreichen, aber die Beseiigung eines krystallinischen noch beigemengten Stoffes geingt nur durch geeignete Behandlung der trocknen Masse nit Aether.

Das reine essigsaure Sycoceryl krystallisirt mit Aether n farblosen sechsseitigen Tafeln, aus Alkohol in dünnen glimmerähnlichen Blättern wie Cholesterin. Es ist brüchig ınd schwer zu poliren, schmilzt bei 118—120⁰C. und erstarrt erst unter 80⁰ zu einer durchsichtigen bald opal und krystallinisch werdenden Masse. Zu schnell erhitzt stösst es einen ranzigen und essigsauren Geruch aus. Weit über seinem Schmelzpunkte kocht es und destillirt grösstentheils ınzersetzt über. Sehr leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Chloroform Aceton, Terpentinöl und Eisessig, die weingeiıtige Lösung ist neutral und wird durch gleichnamige Löıungen von essigsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd nicht gefällt.

Schwefelsäure löst es leicht und verwandelt es in eine lurch Wasser unfällbare harte Masse, die unter 100⁰ schmilzt and sehr schwer in Alkohol, leicht dagegen in Chloroform sich löst.

Warme verdünnte Salpetersäure verändert es in ein gelbes Harz, rauchende Salpetersäure löst es und Wasser präcipitirt eine gelbe Nitroverbindung.

Chlor, Brom und Jod wirken heftig und die beiden letztern geben, wenn vorsichtig in Wechselwirkung mit dem essigsauren Sycoceryl gebracht, krystallinische Verbindungen, die jedoch von den Beimengungen nicht zu trennen sind.

Kalilösung ist ohne Einwirkung, schmelzendes Kali zersetzt es unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Essigsäure und eines amorphen in Wasser unlöslichen Stoffs.

Aether-Natron löst das essigsaure Sycoceryl und zersetzt es schon bei 30⁰C. ohne Gasentwicklung. Die Producte sind Essigsäure und eine weisse flockige in Wasser unlösliche Substanz, welche der Sycocerylalkohol ist. Derselbe löst sich heissem Weingeist und scheidet sich in schönen seideglänzenden Krystallen wieder aus. Das essigsaure Sycoceryl lieferte die Formel $C_{20}H_{16}O_2$.



zu $C_{40}H_{32}O_4$. Darnach ersc
theil des Harzes von Ficus
Aetherart eines Alkohols, de
also von der Zusammensetz
men auch die Analysen des
Homolog des Benzylalkohol

Die weiteren Eigenscha
folgende: er ist unlöslich in
Alkohol, Aether, Benzol, Ch
schmilzt er zu einer Flüssig
starrt krystallinisch, falls er
punkt erhitzt ist, sonst bleil
bis man ihn mit Alkohol üb
lirt er theilweis unveränder

Schmelzendes Kali zer
wickelung, ohne dass eine e

Concentrirte Schwefelsä
in eine braune klebrige Sub
zu bilden.

Mit Chlor, Brom und J
bindungen.

Die Einwirkung der Ph
hol gab kein erspriessliches
benzoyl mit ihm eine Verbi

Durch Erwärmen des Sycocerylalkohols mit Chlor-
und Kochen des Products mit Wasser erhielten sie in
at eine krystallisirte Verbindung mit allen Eigen-
n derjenigen, welche sie nahe der oben angeführten
aus dem Ficus-Harz gewonnen hatten.

e Versuche, die dem Alkohol zugehörige charakte-
e Säure, ein Homologon der Benzoësäure darzustel-
ıd mit Salpetersäure zwar in so weit gelungen, als
h eine krystallinische Säure entsteht. Aber diese war
näckig mit einer Nitroverbindung verunreinigt, dass
keinem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhal-
r. Die Behandlung des Sycocerylalkohols mit Chrom-
ieferte gar keine Säure, sondern gelegentlich einmal
ystallinische Substanz, welche nach der Entstehungs-
urtheilen etwa das Aldehyd des Alkohols gewesen
.nn.

ıngel an Material liess diese Zweifel nicht lösen.

berblickt man die homologe Reihe, in welcher der
alkohol das Anfangsglied ist, so sind noch manche
ı auszufüllen. Es existiren bis jetzt nur

Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$,
Cuminalkohol $C_{20}H_{14}O_2$,
Sycocerylalkohol $C_{36}H_{30}O_2$,

ıgenscheinlich giebt es zwei isomere Reihen der Al-
von der Formel $C_{2n}H_{2n-2}O_6$, von denen die eine mit
enzylalkohol beginnt und bis jetzt die obigen drei
' besitzt, die andere mit dem Phenylalkohol anfängt
enfalls drei Glieder umfasst nämlich

Phenylalkohol $C_{12}H_6O_2$
Kressylalkohol $C_{14}H_8O_2$,
Thymylalkohol $C_{20}H_{14}O_2$.

XXXIII.
Theorie der Bildung des Anilinroths.

Von

Hugo Schiff.

Einer Reihe von Untersuchungen über metallhaltige Ammoniumderivate, welche im chemischen Laboratorium der medicinischen Facultät zu Bern ausgeführt wurden, schloss sich eine Untersuchungsreihe über metallhaltige Anilinderivate an. Das Studium der Zersetzungen dieser Verbindungen führte auf die Theorie der Bildungsweise des Anilinroths. Einige Hauptresultate der letztern Untersuchungen fassen wir in folgenden Sätzen zusammen:

1) Als „*Metallanile*" bezeichnen wir eine den „Metallaminen" analoge Reihe von Verbindungen. Ebenso wie letztere durch directe Vereinigung von Metallsalzen mit Ammoniak entstehen, bilden sich erstere durch Vereinigung jener Salze mit Anilin.

2) Analog den Mono-, Di-, und Tri-Metallaminen unterscheiden wir auch:

$$N\begin{cases}M'\\C_6H_5\\H\end{cases}\qquad N_2\begin{cases}M''\\2.C_6H_5\\H_2\end{cases}\qquad N^3\begin{cases}M'''\\3.C_6H_5\\H_3\end{cases}$$

Mono- Di- und Tri-Metallanile

und zwar ist in den von uns bis jetzt dargestellten Verbindungen der

Monanile: M' = Zn Cd Sn Hg Cu
Dianile: M'' = Sn
Trianile: M''' = Sb Bi As.

3) Die Metallanilverbindungen sind fast sämmtlich gut krystallisirt und an der Luft unveränderlich. Sie sind theils löslich, theils lassen sie sich *ohne Zersetzung schmelzen und sublimiren oder destilliren.* Alle sind in reinem Zustande farblos.

4) *In allen Fällen, in welchen Anilinroth durch Einwirkung von Metallsalzen auf Anilin erzeugt wird, bildet sich zuerst ein*

Metallanilderivat und erst dieses liefert, bei höherer Temperatur zersetzt, das Anilinroth.

5) Hierbei verlangen zwei Aeq.-Anilin entweder *zwei Aeq.* Chlor, Brom etc. oder *ein* Molekül Säureanhydrid + *ein Mol. Sauerstoff* (O=16). In letzterm Falle bleibt die Säure unverändert und der Sauerstoff wird durch theilweise oder völlige *Reduction des Metalls* geliefert.

6) Die Umsetzung erfolgt nach der allgemeinen Bildungsgleichung: 20 Aeq. Monanilverbindung (oder 10 Aeq. Dianilsalz) liefern:

3 Aeq.	Rosanilinsalz	$C_{60}\ H_{60}\ N_9\ X_3$
6 „	Anilinsalz	$C_{36}\ H_{48}\ N_6\ X_6$
4 „	Anilin	$C_{24}\ H_{28}\ N_4$
1 „	Ammoniaksalz	$H_4\ N\ X$
10 „	Metalloxydulsalz	$X_{10}M'_{20}$
20 Aeq.	Metallanilsalz	$= C_{120}H_{140}N_{20}X_{20}M'_{20}$

wobei aber noch sekundäre Reactionen auftreten (C = 12; X = Säurebestandtheil). Vorstehende Gleichungen wurden in einigen Fällen durch quantitative Bestimmungen controlirt.

7) Eine werthvolle Controle erhält unsere Theorie in der scheinbar einer anderen Reihe von Reactionen angehörenden Einwirkung von Arsensäure. Bei der Fuchsinbildung mittelst dieser Säure wird nach Bolley's neuesten Resultaten ungefähr ein Drittel zu arseniger Säure reducirt. Aber nach Satz 5 verlangen 2 Aeq. Anilin zur Umwandlung $As_2O_5 + O$; das Aeq. Sauerstoff wird durch Reduction eines weitern halben Mol. Arsensäure gewonnen, d. h. von 3 Mol. Arsensäure muss *eines* in arsenige Säure umgewandelt werden.

8) Die Arsensäure wirkt auf das Anilin nach der von der neuern Chemie fast allgemein anerkannten Formel $\left.\begin{matrix}\alpha AsO\\ \beta AsO\end{matrix}\right\}O_3$ d. h. als arsensaures Arsenyl. Diese Anschauungsweise dient zur Controle des zweiten Theiles von Satz 5. — Da das Säureradical αAsO unverändert bleiben soll, so müssen wir, falls wir βAsO durch ein nicht reducirbares Radical ersetzen, eine Verbindung erhalten, welche aus Anilin keinen Farbstoff erzeugt. In der That bildet Kalium- oder

Natrium-Arseniat keinen Farbstoff, dagegen bildet ihn Quecksilber-Arseniat sehr leicht; aber Quecksilber-Oxyd ist leicht reducirbar, Kali und Natron nicht.

9) Das bei Einwirkung von Quecksilbernitrat auf Anilin entstehende „*Azaléin*" muss nach Satz 6 *Rosanilinnitrat* sein, und nicht, wie man bisher angenommen hat, ein direct oxydirtes oder ein nitrirtes Anilin. Wir haben diess bei dem vergleichenden Studium der aus Mercuranilnitrat, aus Rosanilinhydrat durch Salpetersäure und aus salzsaurem Rosanilin durch Silbernitat dargestellten Präparate bestätigt gefunden.

10) Das Rosanilinnitrat krystallisirt in kleinen Mengen nur undeutlich, ist ziemlich hygroskopisch, aber doch nur sehr wenig in Wasser löslich. Die weingeistige Lösung besitzt eine in's Violette ziehende rothe Farbe (kirschroth). Die Nüance ist diesem Präparate *eigenthümlich* und rührt nicht von einer Verunreinigung her. Von Verunreinigungen abgesehen, scheint Schneider ein nur wenig verändertes Salz analysirt zu haben.

11) Eine Veränderung tritt nämlich bei schärferem Trocknen ein, indem Säure entweicht und ein noch in Weingeist vollständig lösliches Gemenge von Rosanilinhydrat und Nitrat zurückbleibt. Bolley und Schulz scheinen ein derart verändertes Azaléin analysirt zu haben. Ziehen wir von ihren Zahlen allen Sauerstoff als Azaléin ab und fügen diesem Abzug noch das Molekül Wasser des Rosanilinhydrats bei:

	C	H	N	O
	72,6	5,5	14,2	7,74
ab:	29,0	2,7	6,8	7,74
so bleibt:	43,6	2,8	7,4	
in Procenten:	81,0	5,2	13,8	
in 100 Th. Rosanilin:	80,0	6,2	13,8	

12) Eine Veränderung kann ferner auch durch die *Ausfällungen mittelst Salzlösungen* bewirkt werden.*) Nach un-

*) Wie ich jetzt erfahre, ist diess bereits früher von Bolley erkannt und veröffentlicht worden. Unsere Versuche geben also die Verhältnisse nur bestimmter an.

seren Versuchen findet eine solche Veränderung in der Kälte kaum statt: Bei 50—60° wird sie bereits sehr merklich und beim Kochen kann sich dieselbe auf einen ziemlich bedeutenden Antheil des Materials erstrecken. Salzsaures Rosanilin wird durch Kochen mit Salpeterlösung leichter in Azaléin übergeführt, als umgekehrt Azaléin durch Chloralkalien in Chlorür. Eine vollständige Umwandlung konnte ich nicht bewirken.

13) Ein durch Salpeter gefälltes Fuchsin, welches Bolley und Schulz analysirten, scheint ein solches Mischproduct gewesen zu sein. Wir umgehen den Sauerstoff, auf welchen sich ein grosser Theil der Fehler concentrirt und ziehen sämmtliches Chlor als salzsaures Rosanilin ab.

	C	H	N	Cl	O
Bolley u. Schulz =	64,23	5,46	12,49	7,12	10,70
ab:	47,70	4,03	8,33	7,12	
Rest:	16,53	1,43	4,16		
entsprechend:	100 :	8,6 :	25,1		
im Azaléin:	100 :	8,4 :	23,2		

Gestützt auf die Sätze 9 und 12 können wir also berechnen, dass das analysirte Mischproduct enthielt:

67,2 p.C. Fuchsin
25,3 „ Azaléin und
7,4 „ Wasser und Salze.

14) Das nach der allgemeinen Methode der Einwirkung von Anilin auf Fuchsin dargestellte Anilinblau lässt auf Zusatz von Alkalien das Hydrat einer neuen Base in krystallinischen Flocken fallen. Die Base ist im reinen Zustande wahrscheinlich farblos, aber sie färbt sich sehr schnell röthlich und violett. Ihre weingeistige Lösung färbt sich mit Säuren tief blau, indem eine Reihe von Salzen entsteht, welche mit kupferartigem Glanze krystallisiren.

15) Ebenso wie viele andere gefärbte Flüssigkeiten absorbiren auch die Anilinfarbstoffe einen Theil des Spectrums und bewirken *dunkle Zonen* in demselben, wenn man sie unmittelbar vor den Eintrittsspalt des Spectralapparates bringt. — Ich suche die Bestimmung der Farbenintensität auf ein vergleichbares Maass zurückzuführen, indem ich — *caeteris paribus* — bestimme, bei welcher Verdünnung noch die Zone zuerst deutlich begränzt auftritt und bei welcher Ver-

dünnung noch die letzten Spuren der Zone sichtbar sind. Die Dicke der Schicht beträgt in allen Versuchen *einen Centimeter.*

Der Merkwürdigkeit halber führe ich hier die Bestimmung für das Acetat, das gewöhnliche Färbematerial, an. Die Farbe ist so intensiv, dass die dunkle Zone erst bei einer Verdünnung von $\frac{1}{40000}$ deutlich begränzt erscheint. Die letzten deutlichen Spuren treten bei $\frac{1}{1000000}$ auf; aber selbst bei $\frac{1}{1500000}$ ist die Lösung noch deutlich, wenn auch sehr schwach, rosa gefärbt.

Es konnte nach dieser Methode dargethan werden, dass bei scharf getrocknetem Azaléin — entsprechend Satz 11 — *ein Theil* der Masse ohne bedeutenden Einfluss auf die Intensität der Färbung sein muss.

XXXIV.
Weitere Bemerkungen über die Wolframchloride.

Von

C. W. Blomstrand.

Nach dem Erscheinen meiner Abhandlung über die Wolframchloride, (d. J. LXXXII, 403) worin ich die sehr streitigen Angaben über diese Verbindungen zu entwirren suchte, ist über denselben Gegenstand eine vollständige Untersuchung von Forcher in diesem Journale (LXXXVI, 227) erschienen.

Meiner Ansicht nach existiren insgesammt vier bestimmt verschiedene chlorhaltige Verbindungen des Wolframs, nämlich das *Superchlorid* WCl_3, *Superchlorid-Chlorid* W_2Cl_5, *Monoxysuperchlorid* WCl_2O und *Bioxysuperchlorid* $WClO_2$. Forcher führt auch vier Verbindungen auf und zwar von ganz gleicher Zusammensetzung.

Es scheint also, dass eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen unseren Angaben herrsche. So heisst es

B. in dem Lehrbuche von Otto (letzte Ausgabe Bd. II, 1105) nach der Mittheilung der Ergebnisse meiner Un-:suchung: „Zu gleichen Resultaten ist auch Forcher ge-ımmen. Er giebt das folgende über die Entstehung der erbindungen u. s. w.“

Es ist aber diese Uebereinstimmung bei weitem nicht › vollständig, wie es beim ersten Blicke scheinen möchte. llerdings fallen unsere Ansichten gänzlich zusammen, was .e der Wolframsäure entsprechenden WCl_3, WCl_2O und $'ClO_2$ betrifft. Dagegen weichen unsere Ansichten über ıs *Superchlorid-Chlorid* W_2Cl_5 sehr weit von einander ab.

Ich habe mich desswegen veranlasst gefunden, die von ir mitgetheilte Auffassung des betreffenden Gegenstandes ›ch einmal zu prüfen.

„Nach Forcher *entsteht* das *Superchlorid-Chlorid*“ beim Verbrennen von Wolframmetall oder von WS_2 in Chlorgas, beide Male mit WCl_3 gemengt, von welchem es sich ebenso wie von dem durch vorhandene Feuchtigkeit zugleich entstandenen zinnoberrothen Oxychlorid durch Sublimation trennen lässt, da sein Siedepunkt in der Mitte zwischen denen beider liegt.“ (Welche Methode die beste .usbeute gebe, ist nicht deutlich zu ersehen, da S. 232 angegeben wird, dass die Verbindung beim Verbrennen von W in Cl „in grösserer Menge“ entstehe, „in geringerem Maasse“ aus WS_2, S. 231 dagegen „dass sich bei Anwenlung von WS_2, nachdem sich zuerst röthlichgelbe Flocken $WClO_2$ und WCl_2O) und röthliche Tropfen von Chlorchwefel gezeigt haben, die dunkelrothe Verbindung (das ragliche W_2Cl_5) in schönen Krystallen auftrete, begleitet on einer geringen Menge der schwerschmelzbaren violeten Masse (WCl_3), die vorzüglich beim Verbrennen von W ı Cl entsteht“ (W_2Cl_5 also Hauptproduct von WS_2). Jenfalls muss es hiernach in beiden Fällen ohne Schwierigit rein erhalten werden. Ausserdem soll sich das W_2Cl_5 .den „auch in ziemlicher Menge, wenn man über Stick›ffwolfram Chlorgas leitet, und schliesslich beim Erhitzen ıes Gemenges von WO_3 und Kohle, wo noch Kohlenstücke rgelegt waren, im Chlorstrom.“

Es ist also die Darstellung dieses Superchlorid-Chlorids keineswegs misslich.

Ich habe nun meinerseits als die allein anwendbare Darstellungsmethode des W_2Cl_5 die Dechlorisation des Superchlorides in Wasserstoff angeführt und nur um das Verhalten des Superchlorides gegen Wasser zu erklären, weil die entstehende Säure anfangs nimmer unmittelbar die rein gelbe Farbe annimmt, (S. 428) geäussert, dass überhaupt W_2Cl_5 *wahrscheinlich* in geringer Menge bei Darstellung des Superchlorides entstehe, doch aber (S. 421) nur spurenweise und kaum in bestimmbarer Menge. —

Ich lasse jetzt die Beschreibung der *Eigenschaften*, wie sie von Forcher und von mir angegeben sind, zum näheren Vergleich folgen:

Nach Forcher.	Nach Mir.
Farbe, dunkelroth in mehreren Schattirungen je nach seiner Vertheilung, so in feinen Nadeln, der Chromsäure ähnlich, mit einem Stich in's Bräunliche, in grösseren Krystallen dunkel purpurroth und in geschmolzenen Massen fast schwärzlich roth mit metallischem Schein.	Farbe, dunkel schwarzgrau ohne die violette Nuance des Superchlorides, das seinerseits jede auch die leiseste Neigung in's Rothe entbehrt. Krystallisirt sehr leicht in glänzenden schwärzlichen Nadeln und erstarrt auch nach dem Schmelzen hübsch krystallinisch.
Dampf der salpetrigen Säure gleich.	Farbe des Gases grüngelb.
Flüchtiger als das violette WCl_3 und nur von dem zinnoberrothen (WCl_2O) übertroffen.	Verflüchtigt sich bedeutend schwieriger als das Superchlorid.
Verwandelt sich in feuchter Luft nach und nach in gelblichgrünes Wolframsäurehydrat. Mit Wasser zusammengebracht werden die Krystalle zuerst unter Zischen bläulich-grün, dann	Zerfliesst in feuchter Luft zur schwarzblauen Masse. Zersetzt sich mit Wasser unter hörbarem Zischen und starker Wärmeentwickelung mit Abscheidung eines blauschwarzen Oxydes, während

ch bald grünlichgelb ,2.HO).

st sich in Alkalien unter Wasserstoffentwickeallmählich auf, wobei ergehend eine blaue ing bemerkt wurde.

ber das ausnahmsweise hende blaue Oxyd, s.).

die Flüssigkeit eine intensiv grüngelbe Farbe annimmt.

Mit Alkalien dieselbe Erscheinung, nur wo möglich noch schneller und intensiver.

Ebenso Chlorwasserstoffsäure, womit das blaue Oxyd beliebig lange gekocht werden kann, ohne die dunkle Farbe zu verlieren; die Flüssigkeit beinahe undurchsichtig schwarzgelb.

Bei dieser Uebersicht möchte es kaum Jemandem ein-, die beiden beschriebenen Körper für identisch anzu-. Es zeigen jedoch die Analysen dieselbe Zusammenng wie es scheint unzweideutig an:

	W_2Cl_5 ber.	Gefunden von mir.			von Forcher.	
W	= 50,90	50,40	50,89	50,19	50,61	50,85
Cl	= 49,10	—	—	—	47,89	—
	100,00			99,35	98,50	

Das von Forcher beschriebene Superchloridchlorid, edenfalls in ziemlicher Menge, zuweilen sogar als Hauptict bei der Darstellung der Wolframchloride entstehen war mir schon im Voraus hinreichend bekannt. Es te ganz einfach das ursprüngliche dunkelrothe, in ttbraunes Oxyd sich zersetzende Chlorid von Wöhler Malaguti (das Malaguti'sche Superchloridchlorid, t Forcher seine Verbindung als identisch ansieht, geradeaus das jetzige WCl_2O), so wie weiter das dunaunrothe, in grossen quadratischen Prismen krystallile Superchloridchlorid von v. Borch darin zu suchen Unsere Ansichten über die Wolframchloride waren durch die Untersuchung von Forcher zum Theil rum in das alte Gleis eingeführt

ch hatte in meiner oben cit. Abhandl. das Superchlorid von v. Borch für ein Gemenge von WCl_3 und O erklärt. Wär ich also dabei in Unrecht, weil nun

eine neue Untersuchung die Auffassung v. Borch's vollkommen zu bestätigen schien, und diess um so mehr, da sie, wie es die Abhandlung von Forcher anzunehmen veranlasst, ohne Kenntniss seiner Resultate angestellt war?

Es war mir keinen Augenblick zweifelhaft, dass der fragliche dunkelrothe Körper Sauerstoff enthielte. Möglicherweise war er nur ein selbstständiges sehr sauerstoffarmes Oxychlorid, statt, wie ich es bisher angenommen hatte, ein mechanisches Gemenge von sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Verbindungen.

Es wäre mir in theoretischer Hinsicht von grossem Interesse gewesen, wenn ich hier wirklich, wie es am wahrscheinlichsten war, das Oxychlorid $W_2Cl_5O(WCl_5 + WCl_5O)$ zu suchen hätte.

Es musste also vor allem meine Aufgabe sein, den in Rede stehenden Körper in hinreichender Menge zur genaueren Untersuchung darzustestellen, was nach den Angaben von Forcher zu urtheilen sehr leicht scheint. Es, waren mir übrigens die Wolframpräparate von v. Borch in der hiesigen akademischen Sammlung zugänglich, worunter sich auch ausgezeichnete Proben von der vom Verf. selbst mit $WCl_2 + WCl_3$ signirten Verbindung vorfanden. (Dass ich in diesen Proben einen Gehalt an WCl_3 aufgefunden hatte, war mir für jetzt nicht hinlänglich.) Es musste jedenfalls der Körper leicht dargestellt werden, und doch suchte ich ihn vergebens aus metallischem W, aus WS_2 und WO_3 mit Kohle in grösserer Menge zu erhalten. Wie bei allen meinen früheren Versuchen erhielt ich immer neben dem gelblichen $WClO_2$ und den leicht zinnoberrothen krystallinischen Flocken des WCl_2O nur sehr unbedeutende Mengen des dunkelrothen, in dicken Krystallen anschiessenden Superchloridchlorids der resp. Verf.

Es musste allerdings ein verschiedenes Verfahren die verschiedenen Resultate veranlasst haben. Worin aber die Ursache eigentlich lag, liess sich bei genauerer Prüfung leicht einsehen.

Von Anfang an hatte ich mir bei meinen Versuchen zur Regel gemacht, die im ersten Stadium der Einwirkung

›tallisches Wolfram oder ein anderes Material, wie es
; unerlässlich entstehenden Oxychloride wegzutreiben,
mit die sauerstoffreien Verbindungen rein zu erhalten.
lessen liess ich denn das gemengte Product sich be-
absetzen und sublimirte nachher das Gemenge, oder,
›esser, ich stellte erstens z. B. durch ein sehr sauer-
ltiges WS_2 die beiden Oxychloride ($WClO_2$ und
)) in grösserer Menge dar, führte nachher, wenn das
'erbrannt war, metallisches Wolfram in die Sublima-
hre ein, liess es seinerseits in Chlorgas verbrennen,
ıtte mir somit ein so zu sagen künstliches Gemenge
ҁychloriden mit WCl_3 bereitet. Beim Sublimiren des
lichen Productes nach dem anderen Ende des Rohres,
as weisse Oxychlorid schon gänzlich verschwunden.
icht schmelzbare, dunkelrothe Masse gab bei wieder-
, vorsichtigeren Sublimiren in beliebiger Menge die
ten Krystalle vom gesuchten Körper, sowohl beim
npfen als beim Erstarren nach dem Schmelzen, welche
er Hinsicht mit dem von v. Borch und Forcher
iebenen Superchlorid übereinstimmen.

achdem ich die rechte Darstellungsmethode gefunden
war es nun weiter zu entscheiden, ob aus dem ur-
;lichen Gemenge nur, wie ich schon früher angegeben
cit. Abh.), sich WCl_3 und $WClO_2$ zu $2.WCl_2O$ ver-
hatten oder nebendem beim Ueberschuss des WCl_3,
›m späteren Stadium der Reaction WCl_3 und WCl_2O
' mit Wahrscheinlichkeit angenommenen W_2Cl_5O che-
verbunden.

'ie gewöhnlich hatte ich die lange Sublimationsröhre
hin und wieder angebrachte Verengungen in mehrere
lungen zur Aufnahme der mehr oder minder flüch-
Sublimate vertheilt. Nach Forcher soll das W_2Cl_5,
einer Vermuthung nach das W_2Cl_5O, in dieser Hin-
n der Mitte zwischen dem WCl_3 und WCl_2O liegen.
ırde aber alles ohne Ausnahme, was ich als reines
›t ansehen konnte, durch die Analyse nach der For-
'Cl_2O zusammengesetzt befunden. Es möchte zu
ıldigen sein, dass ich es nicht der Mühe werth hielt,

den minder flüchtigen Theil der Analyse zu unterw
beim Sublimiren in gelinder Hitze ein augenfällige
von dem dunkelvioletten kaum krystallinisch erst
Superchloride sich nachweisen liess. Wendet man e
kere Hitze an und besonders wenn man sich mit d
dem Schmelzen erstarrenden Klumpen genügen läs
wohl die Hälfte oder mehr von der ganzen Mas
hübsch krystallinisch und wie schön dunkelroth
erscheinen mag, nur leicht nachzuweisendes Sup
ausmachen.

An. 1. 1,952 Grm. schön krystallisirte Substar
in kurzen, selbstständig ausgebildeten, theils in
quadratischen Prismen, der rückständigen WCl_3 am ı
gab 1,036 WO_3 und 3,295 AgCl.

An. 2. 0,638 Grm., vor dem Vorigen verflüch
0,336 WO_3 und 0,259 AgCl.

An. 3. 1,074 Grm. von einer anderen Bereitu
gezeichnet krystallisirt und schön dunkelroth, gab 0,5

Berechn. nach WCl_2O.		Gefunden. 1.	2.	3.
W	= 53,80	W = 53,10	52,70	53,31
Cl	= 41,53	Cl = 41,72	40,68	—
O	= 4,67			
	100,00			

Der mehrfach beschriebene dunkelrothe Kör
sich also keineswegs als selbstständige Verbind
fassen. Ebensowenig der Formel W_2Cl_5 der neu
WCl_2 der älteren Verfasser entsprechend, muss il
die Formel des Oxychlorides W_2Cl_5O abgesprochen

v. Borch erhielt aus metallischem Wolfran
einer geringen Menge vom rothem WCl_2O nur d
nannte Superchloridchlorid. Die ganze Masse de
chlorids, das im genannten Falle immer in vor
Menge entstehen *muss*, wenn man übrigens wirk
tallisches Wolfram und nicht eher ein niederes Ox
den Händen hat, war also in dem dunkelrothen (
eingeschlossen.

Forcher hat dagegen die Gegenwart des Su
rides erkannt und nur im Sublimat von mittlerer I

seines W_2Cl_5 gefunden. Bei erneuter umsichtiger
nirung hatte er vielleicht nicht voraussetzen können,
lie niedere Chlorverbindung eines Metalles die höhere
ichtigkeit überträfe.

Vahrscheinlich sind von Forcher nicht jene „zarten
llinischen Gebilde," sondern „die geschmolzenen
en" der Analyse unterworfen (die Abhandlung giebt
darüber an). Geschmolzene Krusten deuten aber
ine wenn nicht überwiegende, doch jedenfalls sehr
tende Menge des Superchlorides (z. B. im Verhältniss
: WCl_2O, was 49,80 W und 48,03 Cl entspricht, ge-
1 50,61 W, 47,89 Cl. Vergl. meine cit. Abh. p. 422).
t das WCl_2O vor, wird seine schon für sich sehr aus-
hnete Krystallisationsfähigkeit durch den Gehalt des
hlorides nur noch mehr gesteigert, so dass der ge-
lzene, dunkelweinrothe Tropfen beim Erstarren in
hönsten Krystallen so zu sagen augenblicklich zer-
Beim Erstarren ohne im mindesten Krystallnadeln
chiessen ist das Superchlorid schon als rein anzusehen.
ei einer Gelegenheit hatte jedoch Forcher das wahre
unter den Händen gehabt, als er nämlich ein Ge-
von Wolframsäure und Kohle mit vorgelegten Koh-
ken der Hitze eines Verbrennungsofens aussetzte.
gt diess das beim Zersetzen durch Wasser in grösse-
nge entstehende blaue Oxyd deutlich an. Dass er
as W_2Cl_5, das er in dem bei weitem schwerflüchtig-
heile zu suchen gehabt hätte, jedenfalls in sehr ge-
Menge und nimmer in reinem Zustande erhalten, ge-
ge denn analytisch bestimmt, geht sowohl aus den
chaften dieses Körpers wie aus der Beschreibung des
nten bei der genannten Reaction erhaltenen Products
ninder deutlich hervor (cit. Abh. p. 230).

e blaugrünliche Färbung der Säure, die aus dem
hloride bei Einwirkung des Wassers gewöhnlich ent-
latte mir das spurenweise Auftreten des W_2Cl_5 beim
len des WCl_3 wahrscheinlich gemacht. Es folgt von
dass die letztgenannte Methode vor Anderen das
ien des W_2Cl_5 veranlassen muss. Metallisches Mo-
z. B. giebt ausser den Oxychloriden nur das Chlorid

$MoCl_2$; MoO_3 und Kohle bei starker Glühhitze und überschüssiger Kohle in ziemlicher Menge auch das Sesquichlorür (Mo_2Cl_3). Je stärker die Hitze, je mehr Kohlen und je schwächer der Chlorstrom, je mehr müssen von den niederen Haloidverbindungen entstehen.

Zur Reindarstellung des W_2Cl_5 ist die Methode mittelst Reduction des WCl_3 in Wasserstoff die allein zweckmässige. Dass „die Versuche auf diese Weise eine chlorärmere Verbindung darzustellen (Forcher ebensowenig wie früher v. Borch und Riche) kein befriedigendes Resultat ergaben," ist auffallend genug. Das Verfahren, das man einzuhalten hat, um auch eine grössere Menge des Superchlorides in ganz reines, jodschwarzes W_2Cl_5 zu verwandeln, ist im höchsten Grade einfach. Man benutze zum Erhitzen eine gewöhnliche einfache Spirituslampe, bewege die breit flatternde Flamme hin und her und sublimire wiederholte Male zum Schluss am vortheilhaftesten in Kohlensäure. Ein wenig Geduld und gehörige Aufmerksamkeit auf das Mässigen der Hitze ist alles was zum Gelingen des Versuchs von Nöthen ist. Eine 12 Stunden Zeit andauernde gleichmässige Hitze, wie sie Forcher anwendete, musste leicht zu weit einwirken.

In Zusammenhang hiermit will ich eine Reaction erwähnen, die nicht ohne Interesse ist. Es war mir besonders angelegen, die Existenz oder Nichtexistenz des muthmaasslichen Oxychlorides W_2Cl_5O zu bestätigen. Es bilden sich nun die sauerstoffreicheren Oxychloride nicht selten direct bei Einwirken des Chlors auf die resp. Oxyde, z. B. MoO_2Cl aus $MoO_2 + Cl$ u. s. w.; es liesse sich denn annehmen, dass umgekehrt die niederen Chloride beim Erhitzen in Sauerstoff zu Oxychloriden werden. Existirt also das W_2Cl_5O so muss es wahrscheinlich aus $W_2Cl_5 + O$ entstehen. Es zeigte sich allerdings beim Anstellen des Versuches, dass W_2Cl_5 in reinem Sauerstoff im eigentlichen Sinne des Wortes zum Oxychlorid verbrannte, und zwar mit einer deutlich wahrnehmbaren, weisslichen Flamme, indem die schwerschmelzbare, schwärzliche Masse auf einmal ins Schmelzen gerieth, mit braunrother Flamme verdampfte und beim Erkalten in schönen rothen Nadeln anschoss.

ıs Sublimat war aber nichts als als WCl_2O, das sich also ter gleichzeitigem Aufnehmen von Sauerstoff und Abben des Chlors gebildet hatte: $W_2Cl_5 + O_2 = W_2Cl_4O_2 + Cl$. ıs WCl_2O lässt sich im Sauerstoff unverändert umsubliren, geht aber nach und nach unter weiterem Verlust n Chlor schliesslich in das gelbliche Oxychlorid über.

Zu dem das vorige Mal über die Wolframchloride Mittheilten habe ich also im Wesentlichen nichts Neues zu gen.

Im Uebrigen auf die cit. Abhandl. verweisend will ich ır weiteren Erkenntniss der vier Chloride noch die durch ·sondere Versuche festgestellten Schmelzpunkte derselben ıführen.

Es schmilzt also:

W_2Cl_5 bei 244° C.
WCl_3 „ 129° „
WCl_2O „ 204° „
$WClO_2$ „ 265° „

Die letzte Angabe ist der Abhandlung von Forcher ·ntnommen.

Uebrigens machen diese Zahlen auf keine grössere Schärfe Anspruch. Sie zeigen aber die relativen Schmelzemperaturen jedenfalls mit hinreichender Genauigkeit an.

In gewöhnlichen Fällen verdampft das $WClO_2$ ohne u schmelzen. Ebenso lässt sich sogar das WCl_2O ohne Schmelzen verdampfen, während, wie es scheint, bei den auerstofffreien Verbindungen der flüssige Zustand dem ampfförmigen vorausgehen muss. So erklärt sich daraus, ass WCl_2O flüchtiger als WCl_3 erscheinen kann, obgleich in Schmelzpunkt höher liegt. Das oft besprochene Geenge von WCl_2O und WCl_3 fängt schon bei circa 170° ı schmelzen an. Es ist also leichter schmelzbar als die emengtheile, wenn sie jeder für sich erhitzt werden, was ıer eben so wenig auf eine chemische Verbindung hinutet, wie z. B. bei den leicht zu schmelzenden Gemengen n fetten Säuren und natürlichen Fettarten.

Es wird mir also zum Schlusse erlaubt sein, was ich . Abh. p. 423 anführte, noch einmal wörtlich zu wieder-

holen: „Was das frühere Wolframchlorid (resp. Superchlorid-chlorid) besonders auszeichnet, die dunkelrothe Farbe und das leichte Krystallisirtwerden, verdankt es ausschliesslich dem Oxychlorid WCl_2O.“

Es konnte vielleicht überflüssig erscheinen, die einfache Thatsache, dass kein sauerstofffreies Wolframchlorid von rother Farbe existire, so weitläufig wie ich es gethan habe zu besprechen. Weil aber die Chemiker, die sich bisher mit dem Gegenstande beschäftigten, ohne Ausnahme die Sache anders aufgefasst haben, und wie es scheint fortwährend auffassen, schien es mir dringend nöthig, die Beweisführung zur Bestätigung meiner Ansicht ausführlicher darzulegen.

Ich benutze diese Gelegenheit, um anzuzeigen, dass ich seit einiger Zeit mit einer Untersuchung der *Metallsäuren des Euxenits* beschäftigt bin. Es ist allerdings noch zu früh, mich über die Identität oder Nichtidentität der Euxenitsäure mit der Unterniobsäure von Rose bestimmter auszusprechen, besonders weil ich jene Säure von Rose noch zu wenig aus eigener Erfahrung kenne. Jedenfalls sind sie einander im höchsten Grade ähnlich. So giebt z. B. auch die Euxenitsäure zwei Chloride, ein weisses und ein gelbes, ähnlich constituirte Natronsalze u. s. w., was aber doch die vollkommene Identität bei Weitem nicht hinreichend beweist.

Es wird das Nähere bei einer anderen Gelegenheit mitgetheilt werden.

Lund, April 1863.

XXXV.
Notizen.

Fehlerquellen bei Erkennung des Arsens durch Elek-›lyse und im Marsh'schen Apparat. Unreinheit der Schwefelsäure.

Da Bloxam bei seinen früheren Versuchen (d. dies. urn. LXXXVI, 44) eine von Arsen völlig freie Schwefel-ure nicht hatte bekommen können, so prüfte er die bis zt vorgeschlagenen Methoden zur Reinigung derselben f ihren Werth (*Journ. Chem. Soc. XV*, 52). Er versuchte :selbe durch Erhitzen mit Chlornatrium und mit Chlor-ısserstoffgas vom Arsen zu befreien, aber vergeblich; 6fach ıctionirte Destillation mit und ohne chromsaures oder über-ınganaures Kali und erneute Fractionirung der letzten ıtheile führten eben so wenig zum Ziel, wie die Behand-ıg mit einem 5stündigen starken galvanischen Strom. ıdlich beschloss der Verf. die Schwefelsäure selbst dar-stellen, indem er schweflige Säure mit Hülfe von Kohle, upfer oder Quecksilber aus Schwefelsäure entwickelte und eselbe durch platinisirten Bimstein oder Stickoxyd oxydirte. ı allen diesen Fällen war das erhaltene Product doch nicht ei von Arsen, weil theils die zur Erzeugung der schwefli-en Säure dienende Schwefelsäure damit behaftet war und as Waschwasser der schwefligen Säure die Arsenverbin-ung nicht ganz entzog, theils weil das Platin des Bimsteins nd das Kupfer arsenhaltig waren.

Nur wenn aus krystallisirtem schwefligsaurem Natron niedrer Temperatur die schweflige Säure durch Schwe-lsäure ausgetrieben und das Stickoxyd aus Salpeter, Eisen-triol und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurde, zeigte s erhaltene Product bei der Elektrolyse keine Spur Arsen.

Nun prüfte der Verf. die reinste käufliche Schwefelsäure, :lche notorisch aus sicilianischem Schwefel bereitet war d fand auch sie deutlich arsenhaltig. Er verschaffte sich :ilianischen Schwefel, verbrannte ihn und oxydirte die hweflige Säure mit aus Salpeter, Eisenvitriol und Schwefel-



eine daraus bereitete Säur
ansehen.

In Bezug auf seine früh
elektrolytisch nicht zu erke
dahin, dass diess doch mögl
Arsenwasserstoff nicht so sc

---

2) Ueber ein Verfahren, (
in organische Verl

Die Einwirkung des
welche bekanntlich zuweile
ständig im diffusen Lichte
(*Journ. Chem. Soc. XV*, 41)
vervollständigt, wenn man
auch Brown zuerst schon
jods auf Pyromekonsäure l

Der Verf. unterwarf d
nachdem es mit Jod gesä
Chlors. Anfangs wurde al
standen war, dann began
bildeten sich successive C
schliesslich eine schöne kr

tzt in der Wärme die Bernsteinsäure in lauter flüchtige
·oducte.

Benzoësäure, nebst Jod in Chloroform gelöst, wird durch
hlorgas sehr schnell angegriffen.

Eisessig, in welchem man Jod gelöst hat, wird durch
hlor in der Kälte nicht afficirt, beim Kochen aber bildet
ch leicht auch im Dunkeln Monochloressigsäure und bei wei-
rer Einwirkung ein höheres Chlorsubstitut welches bei 0°
cht erstarrt. Hierbei entsteht aber auch stets ein wenig
dessigsäure.

Der mit Jod angeschwängerte Schwefelkohlenstoff wird
ırch Chlor äusserst leicht in Chlorkohlenstoff, Chlorschwe-
l und eine sehr flüchtige stechende Substanz (Kohlenchlor-
lfid?) verwandelt.

---

3) Ueber das Verhalten des Chlors zu weinsaurem Kupferoxyd - Kali.

Von E. Millon.

(Compt. rend. t. LV, p. 513).

Chlorgas wirkt auf die Lösung des weinsauren Kupfer-
cyd-Kalis merkwürdig ein; schon nach einigen Augen-
icken entsteht eine neue Verbindung welche Kupferoxydul
ıthält und später bildet sich sogar ein Niederschlag von freiem
upferoxydul. Ein Ueberschuss von Kali in der weinsauren
upferlösung ist zur Entstehung der erwähnten Erscheinung
›thwendig. Man leitet das Chlorgas in die Kupferlösung,
›durch sich diese fast augenblicklich trübt, grünlich färbt
ıd einen gelben Niederschlag abscheidet. Entfernt man
esen Niederschlag und fährt mit dem Einleiten des Chlors
t, so entsteht nun ein orange-gelber Niederschlag und
nn man kein Chlor mehr einleitet, so bildet sich beim
ehen der Flüssigkeit ein dritter rother Niederschlag. Der
angefarbene Niederschlag ist ein Gemenge des gelben mit
m rothen, welche beide bestimmte Substanzen sind. Ein
berschuss von Chlor würde die drei Producte lösen.

Ebenso wie Chlorgas wirken die unterchlorigsauren Salze

des Kalks, Natron oder Kali und man kann die Erscheinung am besten studiren wenn man zu der Kupferlösung ungefähr $\frac{1}{8}$ des Volums concentrirte Lösung von unterchlorigsaurem Natron zusetzt, das Erscheinen des gelben Körpers abwartet, dann mit einem Glasstab umrührt und abfiltrirt. Es läuft eine blaue Flüssigkeit ab, welche auf abermaligen Zusatz von unterchlorigsaurem Salze wieder einen gelben Niederschlag giebt. Diess wiederholt man drei bis viermal, so lange noch ein gelber Niederschlag entsteht. Beobachtet man diese Vorsichtsmassregeln nicht, so entsteht der gelbe Körper nicht in reinem Zustande oder bildet sich gar nicht. Wenn man z. B. einen zu grossen Ueberschuss des unterchlorigsauren Salzes anwendet, welches auf die organische Substanz und auf die Kupfersalze gleichzeitig wirkt, so verschwindet der gelbe Niederschlag und es entsteht eine bläuliche Masse die hauptsächlich aus oxalsaurem Kupferoxyd besteht, und bei noch mehr unterchlorigsaurem Salz verschwindet auch dieser Niederschlag und es entsteht unter starker Sauerstoffentwickelung schwarzes wasserfreies Kupferoxyd.

Der gelbe Körper, das erste Product der durch Chlor bewirkten Reduction, besteht aus 1 Aeq. ameisensaurem Kupferoxydul verbunden mit 1 Aeq. kohlensaurem Kalk, wie sich auch aus den Reactionen dieser Körper ergibt.

Dieselbe merkwürdige Affinitätsentwickelung tritt auch ein, wenn man statt der Weinsäure Citronen- oder Benzoësäure anwendet, ja selbst bei Ersetzung der organischen Säuren durch Zucker oder Glycerin. Für jeden dieser organischen Körper ist aber der Gang der Erscheinung ein etwas anderer, namentlich erfordert sie bei allen mehr Zeit als bei Weinsäure. Bei einigen muss man das Gemisch bis zum Sieden erhitzen und man erhält öfter Kupferoxydul als den gelben Körper.

Die constante Erscheinung aber, der wesentliche Punkt ist die Bildung des Kupferoxyduls auf Kosten des Oxyds bei Gegenwart von Chlor und Wasser. Das Chlor wirkt hier reducirend, es stört ohne Zweifel das Gleichgewicht der Moleküle in den organischen Körpern, Weinsäure, Benzoësäure, Citronensäure, Zucker oder Glycerin und oxydirt sie zunächst, zugleich aber tritt eine Trennung der Elemente

>r organischen Substanz ein, und die Bildung neuer Verındungen unter welchen sich eine stark reducirende befinet, welche das Kupferoxyd in Oxydul umwandelt.

---

4) Umwandlung der Aconitsäure durch Natriumamalgam.

Kekulé hat gezeigt, dass sich die Itacon- und Citraonsäure in Berührung mit Natriumamalgam direct mit Na·ium verbinden und ohne Wasserstoffentwickelung in Pyro'einsäure übergehen, sowie, dass ihre Homologen, die Fumarnd die Aepfelsäure durch dieselbe Reaction in Bernsteinture umgewandelt werden. Dessaignes hat vor einigen ahren gefunden, dass die Aconitsäure, wenn man sie zweiasisch annimmt, isomer mit Fumar- und Aepfelsäure wäre nd wie diese die Bernsteinsäuregährung erleiden kann.

Es fragt sich nun ob sie durch Natriumamalgam auch ie gleiche Umwandlung erleidet. Auf den ersten Anblick heint diess nicht so zu sein, denn wenn man nach Desıignes (*Compt. rend t. LV p.* 510) die Lösung der Säuren it Natriumamalgam zusammenbringt, so entsteht ein lebıftes Aufbrausen das sehr langsam wird, wenn die Säure esättigt ist. Als die Operation mehrere Tage fortgesetzt urde, während man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzäure, zuletzt einen Ueberschuss dieser Säure zugesetzt hatte ab die im Wasserbade verdampfte Flüssigkeit nach dem ısziehen mit Alkohol, Abdunsten desselben und Behaneln des Rückstandes mit Aether eine Säure, welche weder conitsäure, noch Bernsteinsäure war, obwohl sie sich beiden ıd besonders der letzteren durch gewisse Eigenschaften ihert. Sie ist löslicher in Wasser als Aconitsäure; 100 ı. Wasser lösen 18,62 p.C. Aconitsäure bei 13°—14° und ,52 Th. der neuen Säure. Sie krystallisirt selbst aus concenrter Lösung langsam und bildet strahlige Scheiben, deren ızelne Krystalle grösser als die der Aconitsäure sind. Ihr hmelzpunkt liegt bei 155°, sie färbt sich erst über 200, sch erhitzt giebt sie ein weisses Sublimat und lässt einen aunen Rückstand. Mit concentrirter Salpetersäure kann



beide Reagentien nur in cor
sungen der beiden Säuren, u
sättigt, fällen salpetersaures
neuen Sänre, anfangs flocki
dichter, ein wenig körnig,
sein. Das neutrale Ammoni
wie aconitsaures Ammoniak.

Die Bernsteinsäure unte
Säure dadurch dass sie selb
saures Silberoxyd fällt und da
krystallisirt; das Natronsalz
nicht; ihr sublimirtes neutr
chlorid wodurch sie sich de
der Aconitsäure entfernt.

Die Analyse der freien
H; das Silbersalz 64,82 p.C.
$C_{12}H_{16}O_{12}$ noch mit $C_{12}H_{18}$(

Der Verf. will die weit
standes Kekulé überlassen
schäftigt.

---

5) Ueber die Basicität der

usgehend haben Laurent und Gerhardt die bei 200° etrockneten Salze als Isotartrate $C_4H_2M(SbO)O_6$ angesehen.)er Verf. hat früher gezeigt, dass man nicht nothwendig die ;xistenz einer andern Säure in diesen Verbindungen anunehmen brauche. Gegenwärtig wo viele Chemiker sich ir die tetratypische Natur der Weinsäure entschieden haen, möchten folgende typische Formeln die allgemeinste .nnahme finden:

$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2H_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2M(Sb'O) \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ M'''Sb \end{matrix}\right\} O_4$
Weinsäure.	Weinstein bei 100°.	Weinstein bei 200°.

oraxweinstein bei 285° (Soubeiran)	C_4H_2KBo'''.
'ismuthweinstein bei 100° (Schwarzenberg)	C_4H_2KBi.
'einsaures Antimonoxyd (Antimonylsalz) bei 190° (Berzelius)	$C_4H_2(SbO)SbO_6$.
isenweinstein (Wittstein)	$C_4H_2KFeO_6$.

Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen gemacht zur egründung dieser Annahmen und besonders die Reactionen ner frisch bereiteten Lösung von bei 220° getrocknetem ntimonweinstein untersucht; diese Reactionen weichen aber nichts von denen des gewöhnlichen Salzes ab. Die neue iure, welche Berzelius aus dem bei 220° getrockneten ılz erhalten haben wollte, indem er es durch HS in alkoılischer Lösung zersetzte, ist Aetherweinsäure.

Ferner hat der Verf. das grüne Chromoxydtartrat, welıcs dieselbe Zusammensetzung hat, direct mit der Isoweinure dargestellt.

Durch Trocknen des basisch weinsauren Bleioxyds $\mathrm{{}_{)}O_2, C_4H_4Pb_2O_6}$ bei 130° entstand ein Salz welches 4 Aeq. etall enthält die 4 Aeq. H in der Weinsäure ersetzen. Die ısammensetzung dieses Tartrats ist $C_4H_2Pb_4O_6$. Dadurch aubt der Verf. bewiesen zu haben, dass die Isotartrate :ht identisch mit den bei 200° getrockneten Tartraten sind d dass die Weinsäure 4 Aeq. H enthält, welche durch ı Metall ersetzt werden können.

Auf diese Resultate hin machte der Verf. einige Verche mit der Citronensäure. Das bei gewöhnlicher Tem-



Verf. erhielt auch ein Eisen
dem weinsauren Antimonyl
gleichen ist.

Ein Kupfersalz C_6H_4 C
Stelle von 4 Aeq. H der Cit
Trocknen des basischen Sal

Diese Versuche zeigen
Citronensäure gleichatomige
sie nicht zweibasisch sind
zu den vierbasischen Säure

---

6) Synthese d

Durch die Einwirkung
auf Cyankalium, oder auch
teres hatte ich eine gelblic
ten, welche beim Kochen n
wickelte, während sich das
die alle Eigenschaften de
Zinksalz auch die Formen

Ich suchte nun etwas
bereiten, namentlich auch, i
bisherigen Weg zur Darste
welcher mich auf früher ga

wurde daher in Wasser gelöst und durch Erwärmen mit etwas Silbercarbonat alles Chlor abgeschieden. Die filtrirte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit und von Neuem eingedampft. Hierauf wurde die verdünnte Lösung der Säure mit Zinkcarbonat so lange gekocht, bis sie eben nur noch schwach sauer reagirte, dann filtrirt und im Wasserbade eingedunstet. Es wurde wieder ein Zinksalz erhalten, das sich jedoch sofort als Gemenge zweier Salze erwies. Von dem in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen Zinklactat entsprechenden war wie früher nur sehr wenig vorhanden, während die grösste Menge sich in Wasser schnell löste. Diese letztere Lösung gab beim Verdunsten im luftleeren Raume nicht krystallinische Krusten, sondern ausserordentlich zarte, die Flüssigkeit breiartig erstarren machende Krystalle — die unter dem Mikroskope ganz die (allerdings wenig von denen des gewöhnlichen Zinklactates unterscheidbaren) Formen des Zinkparalactates zeigten, namentlich häufig waren die charakteristischen keulenförmig gestalteten Krystallchen. Sie wurden zwischen Papier abgepresst, abermals umkrystallisirt und an gewöhnlicher Luft getrocknet.

Ihre Eigenschaften waren folgende:

Das Salz wird nicht nur von Wasser, sondern auch von Alkohol sehr leicht gelöst. Es verliert beim Erhitzen auf 110° sein Krystallwasser nur sehr langsam (ich gebrauchte im gewöhnlichen Luftbade mehrere Tage dazu) und bräunt sich schon bei 130—135°, wobei es anfängt weich zu werden. Bei 150° schmilzt es unter Zersetzung und stösst geringe Mengen von empyreumatischen Dämpfen aus.

Der Krystallwassergehalt wurde zu 12,67 Proc. gefunden. Das Zinkparalactat $\text{Ɵ}_3H_5Zn\text{Ɵ}_3 + H_2\text{Ɵ}$ verlangt 12,9 p.C.

Bei vorsichtigem Verbrennen des trocknen Salzes unter starkem Luftzutritt blieb reines Zinkoxyd zurück, dessen Zinkgehalt sich auf 26,96 p.C. Zink umrechnete. Die Formel $\text{Ɵ}_3H_5Zn\text{Ɵ}_3$ verlangt 26,75 p.C. Zink.

Da aus dem Glykolmonocyanhydrin beim Kochen mit



$\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\H\end{matrix}\right\}O$ vertreten ist:

$$\left[\begin{matrix}C''C\\C_2''H_4\\H\end{matrix}\right.$$

Das Radical C_2H_4 ist
Aethylen. Es erklärt sich d
„typischen" Wasserstoffatomes
vollkommenste; dabei ergiebt
innere Unterschied der Para
chen Milchsäure dahin, dass
sondern Aethyliden C_2H_4 ent
in ihrer Entstehung aus dem
ihr durch Elektrolyse und t
theilweise wieder gewinnen k

---

7) Ueber die Verbrennung
Leere und in ve

hat Bianchi (*Compt. rend. t.*

2) Wenn dagegen das Pulver in einem Pistolenlauf eingeschlossen ist und durch einen glühenden Platindraht oder besser durch eine Zündkapsel in der Leere entzündet wird, so verbrennt es fast eben so schnell wie in der Luft.

3) Die Schiessbaumwolle verbrennt langsam in der Leere von den Theilen aus, die dem entzündenden Körper am nächsten liegen; die Verbrennung, einmal begonnen, erfolgt aber vollständig ohne dass die Baumwolle mit dem Feuerheerde in Berührung zu sein braucht. Endlich beobachtet man selbst in der vollständigsten Dunkelheit kein Licht bei dieser Verbrennung.

4) Die Producte der Verbrennung sind nicht dieselben wie in der Luft.

5) Die Verbrennung des Schiesspulvers erfolgt in Stickstoff, Kohlensäure und anderen zur Verbrennung ungeeigneten Gasen fast ebenso rasch und lebhaft wie in der Luft.

8) Wirkung des Ammoniaks auf Schiessbaumwolle. Neue Reaction auf die Nitrate.

P. Thenard und Schützenberger haben bekanntlich gefunden, dass bei Einwirkung von Ammoniak auf gewisse neutrale organische Körper sehr stickstoffreiche braune Producte entstehen. G. Guignet (*Compt. rend. t. LVI, p.* 358) hat eine ähnliche Beobachtung an der Schiessbaumwolle gemacht, die sehr leicht und ohne Anwendung von Druck bei 100° von Ammoniak verändert wird.

Kocht man Schiessbaumwolle mit Ammoniakflüssigkeit, so ist sie nach Verlauf von 2 Stunden in eine braune Flüssigkeit verwandelt, aus der nach fernerem Kochen zur Vertreibung des Ammoniaks und auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure der grösste Theil der braunen Masse fällt. Letztere löst sich bei Behandlung mit kalter Aetznatronlauge unter Zurücklassung von etwas nicht zersetzter Schiessbaumwolle und wird durch Essigsäure abermals ausgefällt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag ist sehr stickstoffreich; er ist löslich in concentrirten Alkalien und Säuren, nur sehr wenig löslich in Wasser.



schen salpetersauren Bleio.
Dieses Salz entsteht auch
Bleioxyd und irgend einem
kaltem Wasser und fällt in
vers, krystallisirt übrigens a
chenden Auflösung. Diese
dung, ja sogar zur Abschei
werden.

Eine Flüssigkeit welch
einen merklichen Niederschl
das basisch essigsaure Bleio
so enthält die Mutterlauge
und salpetersaurem Bleioxy
stallisirt. Die Analyse de
mittheilen.

---

9) Einige neue Eige

Eine kleine Menge Jo
nach Dietzenbacher (C
sikalischen und chemischen
sehr auffallender Weise. I
bar bei gewöhnlicher Temp
schaften lange Zeit. Er w

iiger Jod. Jodkalium wirkt wie Jod. Auf solche Weise)ehandelter Schwefel ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und ärbt die Flüssigkeit violett.

2) Brom wirkt ähnlich wie Jod auf Schwefel, giebt iber damit keinen schwarzen, metallisch glänzenden Schwefel, sondern ein wachsgelbes Product, das viel wei-·her ist als das erwähnte und diese Eigenschaft behält. Es genügt zur Darstellung 1 p.C. Brom und eine Tempe-·atur von ungefähr 200°. Das Product enthält 75—80 p.C. n Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel.

3) Wenn man über 240° warmen Schwefel Chlorgas treichen lässt, so erhält man ein weiches, sehr dehnbares Product, dessen Stücken aneinanderhaften. Dasselbe ver-iält sich gegen Schwefelkohlenstoff wie das mit Brom er-ıaltene Product, frisch bereitet enthält es jedoch 10 p.C. nehr löslichen Schwefel als das bromhaltige Product. Nach inem mehrstündigen Kneten erhärtet dieser Schwefel und vird vollständig unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Diese Thatsachen können zur Erklärung einiger De-ails bei der Fabrikation des vulcanisirten Kautschuks mit-elst Chlorschwefel und Schwefel dienen. Einige bestätigen ie schon von Berthelot über denselben Gegenstand ge-ıachten Beobachtungen.

---

0) Ueber einige Eisenoxydulsalze und das Eisenjodür.

Faville (*Compt. rend. t. LV, p.* 615) hat in de Luca's aboratorio zu Pisa einige Eisenoxydulverbindungen im ·ocknen und reinen Zustande dargestellt. Dieselben müs-:n wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften und ihrer ·ichten Oxydirbarkeit in zugeschmolzenen Gläsern aufbe-ahrt werden.

1) Eisenjodür. Dasselbe ist im reinen und vollkom-.en trocknen Zustande ein weisses sehr feines Pulver; ent-ält es etwas Wasser so wird es mit der Zeit grünlich und rystallinisch. Beim Erhitzen giebt es violette Dämpfe von)d und lässt einen sehr magnetischen Rückstand; das grün-:he Jodür giebt in der Wärme zuerst Wasser, dann Jod



röthlicher vom Magnet anzie
gerem Glühen und Vertheile
Platindrahts nach und nach
wird, indem er in Eisenoxyd

3) Kohlensaures Eisenox
unverändert in zugeschmolze
Luft wird es lebhaft roth, in
hydrat umbildet und wird, w
hält in diesem Zustande leicht
Glühen an der Luft verliert
mit der Zeit ganz.

Unverändertes Carbonat
und giebt beim Glühen unte
oxyd, indem Kohlensäure si
Oxydul höher oxydirt, denn
tisch ist, besteht aus Eiseno
und wird bei längerem Glühe
Oxyd.

---

11) Hydrate

Wenn man nach Oppe
die Hydrate des Terpentinö

omeren Kohlenwasserstoffen entsprechen, welche verschie-
ene Atomigkeit haben.

2) Ueber die Mineralstoffe, welche das Wasser aus Pflanzensubstanzen auszieht.

Von A. Terreil.

(Compt. rend. t. LIV, p. 1072).

Wenn man einen schwachen Ueberschuss von Ammo-
ak zu einem gut filtrirten Auszug von Malvenblättern oder
ner Abkochung von Queckenwurzeln setzt, so findet man
ıch 24 Stunden die Gefässwände mit phosphorsaurer Am-
oniak-Magnesia bedeckt; es ist dabei aber nicht alle Phos-
ıorsäure ausgefallen, denn das Filtrat giebt mit schwefel-
urer Ammoniak-Magnesia einen neuen Niederschlag von
hosphat, der sich mit der Zeit noch vergrössert.

Nicht alle Auszüge von Arzneipflanzen geben mit Am-
ıoniak den erwähnten Niederschlag, wohl aber entsteht in
len nach Zusatz von Ammoniak-Magnesia ein Niederschlag
es Doppelphosphats, der immer etwas Eisenoxyd wahrschein-
ch im Zustande des Phosphats enthält.

Alle diese Lösungen enthalten Kalk, der aber durch
mmoniak nicht als Phosphat ausgefällt wird; ein Auszug
n Weizen und Brod mit Wasser von 40° giebt jedoch
t Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk.

Der Absud von Brombeerblättern zeigt die abweichende
genschaft mit Ammoniak einen rostgelben reichlichen
ederschlag zu geben der an der Luft sich stark bräunt
d Kalk mit einer braunen organischen Säure, ohne eine
ur PO_5 enthält, während das Filtrat mit Magnesia einen
ırken Niederschlag von Phosphat giebt.

Unter den am meisten angewendeten Auszügen, welche
h geprüft habe, gaben die der Malven, der Queckenwur-
l, der Königskerze und der römischen Chamille mit Am-
oniak nach 12 Stunden phosphorsaure Ammoniak-Mag-
sia und im Filtrat nach Zusatz von Magnesia abermals
ıen Niederschlag dieses Phosphats.



Malvenblüthen mit wass
ben 9,33 p.C. Asche und 0,5

Sie haben also 3,60 p.C
substanzen verloren, folglich
Aschenmenge und fast die H
anhaltendes Auskochen verl
Gewichts.

Der Weizen und das l
mit destillirtem Wasser von
besser von 35—40° zusamm
farblose Flüssigkeiten aus d
phosphorsaurer Kalk ausfäl
durch Magnesia augenblickl
Der Auszug des Weizens w
moniak gelblich, der Auszu

Aus diesen Versuchen
Kalk und die phosphorsaur
einem besondern Zustand e
stigt durch die organische S
und dadurch leicht in den
absetzen können, wo sie zu

Es ergeben sich hierau

1) Die wässrigen Ausz
ken zum Theil ihre Wirku
Gehalt an Phosphorsäure u

2) Der phosphorsaure
phosphorsaure Magnesia in
von den in den Pflanzen e

3) Die Absorption der
Pflanzen wird nur durch d

XXXVI.

Jeber die Circumpolarisationsverhältnisse ler Gallensäuren und ihrer Zersetzungsproducte.

Von

F. Hoppe-Seyler.

In Virchow's Archiv f. pathol. Anat. XV, 126 habe
ı vor einigen Jahren eine Anzahl von Bestimmungen der
ecifischen Drehungen der verschiedenen Gallenstoffe und
rer nächsten Zersetzungsproducte veröffentlicht und dabei
hliesslich hervorgehoben, dass die circumpolarisirenden
igenschaften der Gallensäuren zur Annahme eines die Dre-
ıng bewirkenden Atomencomplexes, der diesen Säuren
emeinsam sei, nöthigten. Durch verschiedene spätere Ar-
eiten über die Eigenschaften der Gallensäuren erhielt ich
ielfache Anregung zu einer genaueren Wiederholung jener
estimmungen, da mir jetzt bessere Methoden zu Gebote
tanden als damals und manche Bestimmung, auf die ich
päter geführt wurde, in ihren Resultaten mit meinen frü-
eren nicht in allen Punkten Uebereinstimmung ergab. Ob-
vohl nun durch die zu beschreibenden Bestimmungen
ıanche der früheren als etwas zu klein oder zu gross sich
rgeben, so führte doch diese Untersuchung wiederum zu
em früher angegebenen Resultate nur mit einigen höchst
nteressanten weiteren Details.

Die Methoden der Messung der Circumpolarisation in
lüssigkeiten haben bis jetzt trotz der schönsten Einrich-
ungen der Instrumente einen sehr hohen Grad der Ge-
auigkeit noch nicht erreicht, und die Untersuchung ist
ıach allen Seiten von Fehlerquellen umgeben. Besonders
vichtig für richtige Bestimmung ist möglichst homogenes
icht, wie es bereits Biot erkannt hat. Allerdings hat
onnen- und Lampenlicht einen so grossen Ueberschuss an
elbem Licht gegen die übrigen Strahlen, dass Circum-
olarisationsbestimmungen in diesem Lichte ausgeführt,



gegen bewirken sehr ...
bei den Lösungen organi
mieden werden können,
homogenem Licht sehr u
Absorption des Lichtes
Flüssigkeiten dunklere St
cumpolarisationsspectrum
die gekreuzten Nicols elin
welche bei der Stellung
hindurchgegangen wäre,
sorbirt wird.

Da die Flüssigkeiten
liche Färbung haben un
sten absorbiren, so ist e
penlichte bei denjenigen
scheint, wo in derselben
färbten Flüssigkeit Blau
die Drehung, welche die
keit erfährt resp. die Z
nicht sehr bedeutende (r
so erscheint auch in ung
ter Stellung des Analy
völlig dunkel; neben
Violett und Blau und zw
Seite, nach welcher die

aen Unterschied in der Dunkelheit des Gesichtsfeldes zu
merken. Man bestimmt in solchen Fällen mit Lampen-
ht unter allen Umständen ziemlich richtig für gelbe
rahlen, wenn man die Grenze der dunklen Schicht des
esichtsfeldes nach dem Roth hin auf die Mitte des
esichtsfeldes einstellt und die abgelesene Drehung des
nalyseurs als den Ausdruck der Circumpolarisation für
lbes Licht nimmt.

Viel schwerer fallen die Bestimmungen mit wirklich
mogenem Lichte aus, doch giebt mit Ausnahme des
nnenlichtes keine Lichtquelle die wünschenswerthe In-
nsität der Strahlen und aus diesem Grunde sind ge-
rbte Gläser ganz zu verwerfen, da um durchgelassenes
cht wirklich einfarbig zu machen die Intensität des
rchgehenden Lichtes sehr geschwächt werden muss. Auch
e Bestimmung mit dem Lichte der Natriumflamme steht
nter der Bestimmung mit dem Spectrum des Sonnen-
htes weit an Genauigkeit zurück. Ich habe diese Punkte
sführlicher besprochen, da ich sie in keiner Schrift in
eser Weise wie ich sie fand, auseinandergesetzt gesehen
be.

Die Methode, der ich mich zu den folgenden Bestim-
ngen bedient habe, ist fast ohne Abänderung dieselbe,
elche zuerst von Fizeau und Foucault*) 1845 ange-
utet, von Broch**) im Jahre darauf zuerst, später von
iedemann, Arndtsen und Anderen in Anwendung
zogen ist. Ein Heliostat warf das Sonnenlicht in hori-
ntaler Richtung durch einen verticalen Spalt in ein
nkles Zimmer. Eine achromatische Linse in der Weise
fgestellt, dass der Spalt in ihrem Focus stand, machte
Strahlen zunächst parallel; nahe an dieser Linse befand
h der polarisirende Nicol, etwa 0,45 M. weit davon ent-
nt, der analysirende um seine horizontale Axe dreh-
re Nicol, an welchem eine Alhidade befestigt war, die
f verticalstehendem Kreise die Drehungswinkel ablesen
ss. Zwischen beide Nicols wurde die 0,4 M. lange Be-

*) *Compt. rend. t. XXI, p. 1155.*
**) Repertorium der Physik 7, 113.

obachtungsröhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt eingeschaltet, so dass das Licht durch die Längsaxe der Röhre verlief. Das aus dem analysirenden Nicol austretende Licht wurde durch ein Schwefelkohlenstoffprisma mit verticalstehender brechender Kante in sein Spectrum zerlegt und dieses letztere mit einem Fernrohre beobachtet.

Zum Beginn jeder Untersuchung wurden zunächst geprüft, ob die Nicols genau gekreuzt standen, wenn die Alhidade auf dem Kreis am Analyseur O zeigte. Hierzu wurde die beschriebene Combination der Apparate aufgestellt mit Ausnahme von Prisma, Fernrohr und Beobachtungsröhre. Die Stellung der Nicols lässt sich, wenn man direct durch die Nicols nach dem Spalt sieht, mit ausserordentlicher Schärfe corrigiren, wenn der Spalt recht eng ist und genau in der Mitte des Gesichtsfeldes steht. Nachdem dann der analysirende Nicol um 90° gedreht war, wurde das Schwefelkohlenstoffprisma und die Beobachtungsröhre mit der Flüssigkeit eingefügt und das Fernrohr so eingestellt, dass die Fraunhofer'sche Linie, für welche die Drehung bestimmt werden sollte, in die Mitte des Gesichtsfeldes zu stehen kam. Sodann wurde der Spalt etwas erweitert und der analysirende Nicol gedreht, bis der dunkle Streifen des eliminirten Lichtes das Gesichtsfeld im Fernrohre halbirte. Nachdem dann der Drehungswinkel abgelesen war, wurde der Spalt wieder verengt, der Analyseur etwas gedreht und im Fernrohre controlirt, ob die Stellung der Linie noch in der Mitte des Gesichtsfeldes unverrückt war. Nur für ganz farblose Flüssigkeiten konnte noch für die Linien G und H des Spectrums die Drehung bestimmt werden, die Bestimmung für F hatte nur selten Schwierigkeiten. Für mehrere Flüssigkeiten ist nur die Bestimmung für D ausgeführt, da diese in allen Fällen am genauesten ausgeführt werden kann, wegen der grossen Helligkeit und der hierdurch bedingten Schärfe der Contour des dunklen Eliminationsstreifens. Die Bestimmung ist wegen Breite und unbestimmter Begrenzung der Contour dieses Streifens ungenügend, wenn die Drehung nicht grösser als 1—2° ist, sie wird um so schäfter, je stärker die Drehung ist.

Der Kürze wegen habe ich entsprechend der Schreibweise Biot's im Folgenden die specifische Drehung einer Substanz für D mit $(\alpha)_D$ bezeichnet.

Da alle zu beschreibende Rotationen rechtsseitige sind, so habe ich das Vorzeichen + weggelassen.

1) *Glykocholsäure.*

Rindsgalle wurde unvollständig mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag durch Alkohol heiss gelöst, die Lösung durch kohlensaures Natron zerlegt, das glykocholsaure Natron in absolutem Alkohol gelöst, mit Aether krystallinisch gefällt, die Krystallmasse in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung versetzt, am anderen Tage die krystallinisch ausgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser nach Filtration der Lösung in der Wärme umkrystallisirt.

Eine alkoholische Lösung dieser Glykocholsäure, welche in 15 C.C. 1,4256 Grm. feste Glykocholsäure enthielt, gab in 0,4 M. langer Schicht untersucht folgende Rotationen:

C	D	E	b	F	G
8,2°	11,0°	14,4°	15,2°	16,6°	21,6°

hieraus ergeben sich für die Säure folgende specifische Drehungen:

C	D	E	b	F	G
21,6°	29,0°	37,9°	40,0°	48,7°	56,8°

Die specifische Drehung zeigte sich unverändert, wenn die Lösungen concentrirter oder verdünnter untersucht wurden.

2) *Glykocholsaures Natron.*

Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung von Glykocholsäure mit überschüssigem kohlensauren Natron zur Trockne und Extraction des gepulverten Rückstandes mit absolutem Alkohol erhalten:

A. *in alkoholischer Lösung.* Eine Lösung, welche in 100 C.C. 20,143 Grm. bei 110° trocknes Salz enthielt (entsprechend 19,233 Grm. trockner Glykocholsäure) gab für die Linie D die Drehung 21,3°, auf die Hälfte der Concentration verdünnt die Drehung 10,5°. Auch weitere Ver-



Drehung = 20,8°. Weitere
keine ausserhalb der Fehle
oder Verringerung der spe

Gleiche Quantitäten G
schiedene Drehungswerthe,
freien Zustande oder an N
lischen Lösung befindet.
geringer in der wässrigen

Die specifische Drehu
(für $C_{26}H_{42}NO_6$):

im freien Zustand
an Na gebunden
" " " i

Es zeigt sich hierin d
des Natriums und des Was

3) *Taurocl*

Es wurde sowohl Ta
auch solche aus Hundegalle
es bereits angegeben, fand
Taurocholsäure, keine and

A. Hundegalle wurde
kohol extrahirt, die Lösun
gefällt; der Niederschlag

B. Die *wässrige* Lösung des taurocholsauren Natrons der Hundegalle, welche in 100 C.C. Lösung 8,856 Grm. bei 110° trocknes Salz enthielt, gab die Drehungen D = 7,6°; F = 12,0°.

Auch hier wurden bei halber Concentration die halben Drehungswinkel gefunden.

Aus diesen Werthen ergiebt sich die specifische Drehung:

		$(\alpha)_D$	$(\alpha)_F$
des taurocholsauren Natrons in Alkohol	=	24,5°	39,0°
" " " " "	=	21,5°	34,0°
der Taurocholsäure im Na-Salz u. Alkohol	=	25,3°	40,3°
" " " " " Wasser	=	22,4°	35,4°

Das Wasser zeigt also denselben die Drehung vermindernden Einfluss auf das taurocholsaure als auf das glykocholsaure Natron, nur in etwas geringerem Grade.

4) *Taurocholsaures Natron mit glykocholsaurem Natron gemengt aus Rindsgalle dargestellt.*

Rindsgalle wurde durch neutrales und etwas basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, somit der grösste Theil der Glykocholsäure aus der Lösung entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Bleiessig und etwas Ammoniak völlig ausgefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, durch Blutkohle die alkoholische Lösung entfärbt und zur Trockne verdunstet. Die so erhaltene Substanz liess sich leicht pulverisiren und bei 120° gut trocknen, war aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr hygroskopisch und löste sich sehr leicht in Wasser oder Alkohol zu einer schwach gelblich gefärbten klaren Flüssigkeit.

0,4724 Grm. der bei 120° getrocknen Substanz gaben bei Verbrennung mit Soda und Salpeter 0,1296 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 60,59 p.C. trockne Taurocholsäure ($Є_{26}H_{45}NSΘ_7$).

0,703 Grm. derselben getrockneten Substanz ergaben 0,1275 Grm. schwefelsaures Natron beim Veraschen, Ab-

rauchen mit Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak. Sie enthielt also 5,87 p.C. Natrium.

1,5102 Grm. derselben getrockneten Substanz in möglichst starker Kalilauge gelöst, wurde in einem Glasrohr eingeschmolzen und etwa 24 Stunden im Wasserbade dann noch 1 Stunde bei 120° im Papin'schen Topfe behandelt; nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohrs mit Wasser und einigen Tropfen Aether versetzt, mit Salzsäure gefällt und einige Tage offen stehen gelassen, dann auf gewogenem Filter gesammelt und bei 120° getrocknet. Das Gewicht der Masse betrug 1,0328 Grm., das Filtrat und Waschwasser 235 C.C. Wenn 1 Th. Cholalsäure in 4000 Th. Wasser gelöst wird, so sind im Ganzen 1,0916 Grm. Cholalsäure erhalten. Die gesammelte Quantität von 1,0328 Grm. der Säure wurde in Alkohol zu 23,2 C. C. Flüssigkeit gelöst und in 0,2 M. langer Schicht auf die Rotation untersucht. Da die Drehung + 3,1° für die Linie D betrug, würde die spec. Drehung für diess Licht = 34,8° sein. Diese Grösse stimmt gut mit den weiter unten angegebenen Drehungswerthen für diese Säure überein. Es diente diese Bestimmung im Wesentlichen nur zur Controle der Reinheit der Cholalsäure.

Aus den erhaltenen Werthen berechnet ergiebt sich die obige Substanz als bestehend aus 60,58 Gewichtstheilen Taurocholsäure (enthaltend 47,99 Cholalsäure) und 27,68 Glykocholsäure (enthaltend 24,29 Cholalsäure) in 100 Th. Substanz. Im Ganzen waren 72,28 p.C. Cholalsäure erhalten.

Von diesem Gemenge tauro- und glykocholsauren Natrons wurden 10,6481 Grm. bei 120° getrocknet zu 35,4 C.C. Flüssigkeit in Wasser gelöst. Diese Lösung enthielt somit 18,222 Grm. Taurocholsäure neben 8,326 Grm. Glykocholsäure und in beiden 21,7418 Grm. Cholalsäure in 100 C.C. Flüssigkeit.

In 0,2 M. langer Schicht untersucht gab diese Flüssigkeit die Drehungen:

C	D	E	b	F
9,0°	11,1°	14,4°	14,8°	17,6°

Da nun eine Reihe von Reihe von Versuchen ergab, dass bei 16,5° diese Lösung fast genau dieselbe Drehung zeigte als bei 40°, ausserdem nach Verdünnung mit Wasser sich die Proportionalität der Concentrations- und Drehungswerthe herausstellte, so würden sich aus den gegebenen Messungen die specifischen Drehungen des taurocholsauren Natrons ohne Weiteres berechnen lassen, wenn die früher angegebenen Werthe für das glykocholsaure Natron in wässriger Lösung der Berechnung zu Grunde gelegt werden. Man findet hiernach für Taurocholsäure den Werth $(\alpha)_D = 22,7^0$, welcher mit dem für das aus Hundegalle dargestellte taurocholsaure Natron ziemlich genau übereinstimmt.

5) *Cholalsäure.*

Die zu den folgenden Bestimmungen benutzte Cholalsäure war bis auf die Portionen, bei denen die Quelle speciell angegeben ist, aus Rindsgalle entweder direct durch Kochen mit Natronlauge oder aus reiner Glykocholsäure durch dieselbe Behandlung nach Strecker's Vorschrift dargestellt. War die Säure nicht mit Aether behandelt und somit völlig von fetten Säuren befreit, so krystallisirte sie in harten nicht verwitternden 4- oder 6seitigen Prismen mit 2 schrägen Endflächen, welche beide mit 2 Prismenflächen in einer Zone liegen. Ich habe diese Krystalle bereits beschrieben in Virchow's Archiv, Bd. 26, p. 521. Bei späteren Bestimmungen ergab sich, dass diese Krystalle beim anhaltenden Trocknen nur Spuren von Wasser verlieren. Z. B. 1,6814 Grm. lufttrockne, gepulverte Krystalle verloren über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 0,0006 Grm., dann beim anhaltenden Trocknen bei 135° im Luftbade ohne an Farbe und pulveriger Beschaffenheit eine bemerkbare Aenderung zu erleiden, weitere 0,0038 Grm. an Gewicht. Diess würde einem Wassergehalte von 0,23 p.C. entsprechen; die Formel $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$ würde schon 4,4 p.C. Krystallwasser verlangen. Die Elementaranalyse gab Uebereinstimmung mit der Formel $C_{24}H_{40}O_5$. Diese sonach wasserfreie Cholalsäure löst sich sehr schwer in Al-

kohol; die Lösung giebt beim Verdunsten dieselben Krystalle wieder.

2,2724 Grm. derselben in Alkohol gelöst zu 68 C.C. Flüssigkeit (also 3,338 Grm. in 100 C.C.) gaben in 0,4 M. langer Schicht untersucht eine Drehung für D = 6,7°.

Eine in den übrigen Eigenschaften übereinstimmende Säure aus den Fäces eines Hundes erhalten gab zu 0,4972 Grm. in 16 C.C. oder 2,942 Grm. in 100 C.C. alkoholischer Lösung in 0,2 M. langer Schicht eine Drehung = 2,8° für die Linie D und für Lampenlicht in derselben Dicke der Schicht 5,3 Scalentheile am Ventzke-Soleil'schen Apparate.

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich die specifische Drehung der wasserfreien Cholalsäure:

I. $(\alpha)_D$ = 50,2°.
II. „ = 47,6°.
III. „ = 50,4°*).

6) *Cholalsäure mit 2 Atomen Krystallwasser*, $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$.

Diese von Strecker untersuchten Krystalle sind leicht zu erhalten durch Fällung einer wässrigen Lösung von cholalsaurem Natron bei Gegenwart von Aether mit Salzsäure und Stehenlassen für einige Tage. Diese Krystalle lösen sich so schwer in Aether, dass eine genauere Bestimmung selbst in 0,4 M. langer Schicht nicht möglich ist. Bringt man sie in Alkohol, so lösen sie sich leicht auf, wandeln sich aber schnell in die 5 Atome Krystallwasser enthaltende Säure um, wie sowohl die sich ausscheidenden tetraëdrischen Krystalle als auch die mit der Lösung erhaltenen Drehungswerthe erweisen.

7) *Cholalsäure mit 5 Atomen Krystallwasser*, $C_{24}H_{40}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Die benutzten Krystalle waren aus Rindsgalle oder Hundegalle dargestellt durch Auflösen der in Aether krystallisirten Säure in Alkohol und Abdampfen zur beginnen-

*) Diese Berechnung basirt darauf, dass die Ventzke'sche Scala Procente der specifischen Drehung des Traubenzuckers angiebt. Die specifische Drehung des Traubenzuckers ist = 56° angenommen.

den Krystallisation. Sie verloren bei 130° getrocknet ohne zu schmelzen leicht 10 p.C. an Gewicht, wie es die Formel verlangt.

I. 3,6813 Grm. der Krystalle wurden in kaltem starken Alkohol gelöst, die ganze Lösung betrug 124,27 C.C. und enthielt also 2,659 Grm. trockne Säure in 100 C.C.

In 0,4 M. langer Röhre untersucht ergaben sich die Drehungen:

B	C	D	E	b	F	G	H
3,0°	3,2°	3,6°	4,75°	5,0°	5,6°	7,2°	8,3°

Hieraus ergeben sich die specifischen Drehungen für die krystallisirte wasserhaltige Säure:

B	C	D	E	b	F	G	H
25,3°	27,0°	30,4°	40,1°	42,2°	47,3°	60,8°	70,1°

und für die wasserfreie Säure:

B	C	D	E	b	F	G	H
28,2°	30,1°	33,9°	44,7°	47,0°	52,7°	67,7°	78,0°

II. Eine bereits oben erwähnte Untersuchung von Cholalsäure, welche aus tauro- und glykocholsaurem Natron dargestellt war, gehört gleichfalls hierher, da die Säure beim Stehen aus der Lösung ganz rein auskrystallisirte. Sie hatte bei einem Gehalte von 1,0328 Grm. in 23,3 C.C. in 0,2 M. langem Rohre 3,1° Drehung für die Linie D ergeben, also $(\alpha)_D$ = 34,8° für die trockne Säure.

III. Eine Lösung von 0,5418 Grm. getrockneter Säure in 20 C.C. alkoholischer Lösung, die also 2,7065 Grm. Säure in 100 C.C. enthielt, gab in 0,2 M. langer Röhre untersucht eine Drehung von 3,4 Scalentheile des Ventzke'schen Apparates; nach Verdünnung mit $\frac{1}{4}$ Vol. Alkohol wurden 2,5 Scalentheile, nach Verdünnung mit $\frac{1}{8}$ Vol. Alkohol 2,2 Scalentheile abgelesen, danach waren die spec. Drehungen für gelbes Lampenlicht (welches nicht bemerkbar von der Drehung für die Linie D abweicht):

bei 2,7065 Grm. Säure in 100 C.C. Lösung = 35,2°.
„ 2,0298 „ „ „ „ „ „ = 34,5°.
„ 1,8040 „ „ „ „ „ „ = 34,2°.

Bei so schwachen Drehungen liegen die Differenzen, welche sich ergeben, innerhalb der Fehlergrenzen, und man hat hiernach die Berechtigung anzunehmen, dass eine we-



sucht. Die beobachtete D
D. 20 C.C. dieser Lösung
bei 120° getrocknet gab 1,
Die Lösung hatte also in
oder 6,7389 Grm. krystallis
trug die specifische Drehu
für die krystallisirte 31,9°.

Die in den einzelnen
tionen sind also:

für krystallisir Säure
$(\alpha)_D$ = 30,4
„ = 31,4
„ = 31,7
„ = 31,1
„ = 30,8
„ = 31,9

im Mittel für die krystal
Cholalsäure = 34,7.

8) *Amor*

Die wässrige Lösung
bei der Zerlegung mit stä
Cholalsäure als zähen, in A

grenzt sind. Die Krystalle scheinen in ihrer Längsaxe nicht doppeltbrechend zu sein, doch habe ich weder den Wassergehalt untersucht, noch die Krystalle, die ich nur mikroskopisch prüfen konnte, krystallographisch näher bestimmt.

Wegen der schnellen Abscheidung der Krystalle ist es nicht möglich, die specifische Drehung der *reinen* amorphen Cholalsäure zu bestimmen, leicht gelingt diess dagegen mit der etwas durch fette Säuren verunreinigten, nur habe ich bei einer grösseren Anzahl von Versuchen keine übereinstimmenden Zahlen erhalten, obwohl die Concentration sich ohne wesentlichen Einfluss zeigte. Die hauptsächlichste Ursache der Verschiedenheit schien darin zu liegen, dass ein verschieden grosser Theil bereits in die krystallinische Modification übergegangen war. Aus den angeführten Bestimmungen geht nur so viel mit Sicherheit hervor, dass die specifische Drehung der amorphen Cholalsäure höher ist als die der 5 Atome Krystallwasser enthaltenden und gewiss auch wieder niedriger als die der wasserfreien Cholalsäure. Die besten Bestimmungen gaben ein Mal 36°, das andere Mal 38°.

9) *Cholalsaures Kali.*

Durch Abdampfen einer Lösung von Cholalsäure mit kohlensaurem Kali zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Adampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten.

I. *Alkoholische Lösung.* 25 C.C. dieser Lösung gaben 1,055 Grm. bei 120° trocknes Salz, also 4,22 Grm. Salz oder 3,854 Grm. trockne Säure in 100 C.C. In 0,4 M. langer Röhre wurden die Drehungen bestimmt:

C	D	E	b	F
4,0°	5,2°	6,5°	6,9°	8,0°

Hieraus ergeben sich die specifischen Drehungen für das Kalisalz:

C	D	E	b	F
23,7°	30,8°	38,5°	40,9°	47,5°



1. Lösung 29,775 Grm. chol
2. „ 22,332 „
3. „ 16,749 „
4. „ 12,562 „
5. „ 7,000 „
6. „ 6,0044 „

Hieraus ergeben sich

	Cholalsaur Kali
1.	24,9°
2.	24,1°
3.	24,6°
4.	25,9°
5.	27,5°
6.	28,2°

Die Verschiedenheit d
ausserhalb der Fehlergre
stete Vergrösserung der C
unzweifelhaft darauf hin,
vermögen des cholalsauren
centration der Lösung ab
eine Erniedrigung der C
einen Gehalt von 12 Grn
specifische Drehung wesen
schen 30 Grm. und 16 G
der Beobachtungsfehlergren

I. *Alkoholische Lösung* (kalt concentrirt). In 25 C.C. der Lösung wurden 0,5574 Grm. bei 120° getrocknetes Salz oder in 100 C.C. Lösung 2,2296 Grm. Salz und darin 2,1155 trockne Cholalsäure gefunden. In 0,4 langer Schicht beobachtet ergab sich die Drehung 2,8° für die Linie D. Hiernach ist die specifische Drehung des Salzes 31,4°, die der trocknen Säure 33,1° für die Linie D.

II. *Wässrige Lösung.* Es wurde zunächst eine Lösung untersucht, welche 19,0488 Grm. bei 120° getrocknetes cholalsaures Natron in 100 C.C. Lösung enthielt. Dann wurde die Lösung mit ⅓ Vol. Wasser verdünnt, endlich diese Lösung mit ½ Vol. Wasser versetzt und auch diese Lösungen in 0,4 M. langer Schicht untersucht. Die erste Lösung gab die Drehungen:

	B	C	D	E	b	F
I.	15,0°	16,0°	20,0°	25,2°	25,9°	32,0°

II. Die zweite Lösung für D 15,0°
III. Die dritte „ „ „ 9,9°

Hiernach sind die specifischen Drehungen I. für cholalsaures Natron, II. für die Cholalsäure darin:

	B	C	D	E	b	F
I.	19,7°	21,0°	26,0°	33,1°	34,0°	42,0°
			26,0°			
			25,9°			
II.	20,7°	22,1°	27,7°	34,9°	35,8°	44,2°

Es wurden ausserdem mit Lampenlicht noch untersucht Lösungen von:

IV. 30,402 Grm. trockner Cholalsäure
V. 22,802 „ „ „

in 100 C.C. Natronlösung; es waren nur Spuren überschüssigen Natrons in den Lösungen. In 0,4 M. langer Röhre geprüft gaben sie die Drehungen:

IV = 34,6°
V = 26,0°

entsprechend den specifischen Drehungen der trocknen Säure zu 28,4° und 28,5°. Sonach dürfte die specifische Drehung der Cholalsäure in der wässrigen Lösung als Natronsalz zwischen den Concentrationen 30 Grm. bis zu 9 Grm. in 100 C.C. Lösung nicht erheblich verschieden sein. Doch

haben nur einige Versuche gezeigt, dass bei geringerer Concentration wohl ebenso wie bei dem Kalisalze eine Erhöhung der specifischen Drehung bemerkbar wird. Die Abweichungen wurden bei niedrigen Concentrationen so gross, dass unmöglich Fehler in der Bestimmung die Ursache der gefundenen Abweichungen gewesen sein können.

11) *Methyläther und*
12) *Aethyläther der Cholalsäure.*

Da es von Interesse schien, auch die Aether der Cholalsäure einer Prüfung hinsichtlich der Circumpolarisationswerthe zu unterziehen, habe ich diese Verbindungen dargestellt.

Jodmethyl wirkt bei schwachem Erwärmen schnell auf trocknes cholalsaures Silberoxyd ein und man erhält durch Behandeln des Productes mit wässriger Kalilauge und etwas Aether den Cholalsäuremethyläther leicht rein. Er krystallisirt in harten farblosen langen 4seitigen Prismen, die doppeltbrechend sind, an ihren Enden bemerkt man meist 2 unter sehr stumpfem Winkel sich schneidende Endflächen. Die Kanten zwischen diesen und den in gleicher Zone liegenden Prismenflächen sind oft noch durch die Flächen einer sehr spitzen Pyramide abgestumpft. Die Krystalle lösen sich leicht in Aether oder Alkohol, nicht in Wasser, schmelzen erst bei sehr hoher Temperatur und bilden mit alkoholischer Kalilauge anhaltend gekocht cholalsaures Kali.

Den Aethyläther erhielt ich durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Cholalsäure mit Salzsäuregas, Stehenlassen, Fällen mit Wasser, Schütteln des Niederschlags mit Kalilauge und Aether, Verdunstenlassen des Aethers, Abfiltriren der krystallisirten vom Kali nicht gelösten Masse, Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether. Der Cholalsäure-Aethyläther krystallisirt leicht in feinen seideglänzenden Nadeln; beim schnellen Abdampfen der alkoholischen Lösung bleibt er fast ganz amorph zurück.

Eine Lösung des Cholalsäure-Methyläthers in Alkohol, welche in 100 C.C. Lösung 4,59 Grm. des trocknen Aethers

ıielt, gab in 0,4 langer Schicht für die Linie D eine
hung = 5,85°. Die specifische Drehung des Aethers
hiernach $(\alpha)_D$ = 31,9°, die der Cholalsäure darin = 33,0°.
Eine Lösung des Cholalsäure-Aethyläthers in Alkohol
ıaltend 18,4792 Grm. Aether in 100 C.C. der Lösung
die Rotationen bei 0,4 M. langer Schicht:

B	D	E	b
18,8°	24,0°	30,0°	31,3°

raus ergeben sich die specifischen Drehungen:

	B	D	E	b
für den Aether:	25,4°	32,4°	40,5°	42,3°
für die Säure darin:	27,2°	34,7°	43,4°	45,3°

Durch Einwirkung von wässriger oder alkoholischer
zammoniaklösung auf diesen Aether der Cholalsäure in
eschmolzenem Glasrohre bei 100° und bei 120° versuchte
vergebens das Amid der Cholalsäure zu erhalten, nach
Oeffnen des Rohrs fand sich, so weit Zersetzung ein-
eten war, nur cholalsaures Ammoniak.

Eine Verbindung der Cholalsäure mit Glycerin erhält
bei 200° leicht, aber es scheinen zugleich mehrere
ceride zu entstehen.

Vergleichung der erhaltenen Resultate.

Nach Biot's Formel ist die specifische Drehung einer
nischen Substanz diejenige Veränderung der Schwin-
gsrichtung des polarisirten Lichtes, welche durch eine
M. dicke Substanz bewirkt würde, wenn deren spec.
v. = 1 wäre, d. h. sich also die Gewichtseinheit in der
ımeneinheit befände. So grosse Einfachheit diese Werthe
die praktischen Bestimmungen gewähren, geben sie doch
ıt den Ausdruck für die molekulare Einwirkung der Körper
polarisirtes Licht ausser in den Fällen, wo die mit ein-
er hinsichtlich des Drehungsvermögens verglichenen
per, wie Traubenzucker, Fruchtzucker, Milchzucker
che Molekulargewichte haben. Will man aber allgemein
gleichbare Werthe haben, welche die Einwirkung des
eküls auf das polarisirte Licht ausdrücken, so erreicht

man solche vergleichungsfähige Werthe ohne Weiteres durch das Product aus Biot's specifischer Drehung und dem Molekulargewichte der chemischen Substanz, für welche diese specifische Drehung gefunden war. Dass man bisher eine derartige Vergleichung noch nicht versucht hat, ist ohne Zweifel in dem Umstande begründet, dass man noch nicht im Stande war, aus derartigen Verhältnisszahlen bestimmte Beziehungen der Körper zu einander in ähnlicher Weise herzuleiten als diess mit den Molekulargewichten hinsichtlich der chemischen Eigenschaften der Fall ist. Die obigen Bestimmungen der Circumpolarisationsverhältnisse der Gallensäuren und ihrer nächsten Zersetzungsproducte weisen jedoch auf diese Beziehungen auf das Bestimmteste hin, fordern aber zugleich zu einer Hypothese auf, die ich bereits früher ausgesprochen habe, dass nämlich in allen diesen Körpern ein bestimmter Atomencomplex enthalten sei, durch welchen die Rotation der Polarisationsebene nach Rechts bewirkt wird. Es konnte von dem glyko- und taurocholsauren Natron das Glykokoll, Taurin und Natrium entfernt werden und an ihrer Stelle Wasserstoff, Methyl, Aethyl eintreten, ohne dass andere als geringe quantitative Aenderungen in den Circumpolarisationserscheinungen hierdurch bedingt werden. Es können endlich von der Cholalsäure 4 Atome Wasser entfernt werden durch Darstellung des Dyslysin; aus diesem wieder erhaltene Cholalsäure zeigt dieselbe Rotation als die ursprüngliche, und wenn man Dyslysin in cholalsaurem Natron auflöst, erhält man durch diese Lösung eine so bedeutende Steigerung der Circumpolarisation, dass es unzweifelhaft ist, dass auch das Dyslysin in hohem Grade Rechtsdrehung bewirkt, wenn auch seine Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen, an sich inactiven Lösungsmitteln eine directe Bestimmung der Rechtsdrehung des Dyslysin unmöglich machte. Da man Zersetzungsproducte der Gallensäuren von geringerem Molekulargewichte als das des Dyslysin, die zugleich circumpolarisirend wirkten, nicht kennt, so lässt sich nicht bestimmen, welches die Zusammensetzung dieses activen Atomencomplexes ist, aber es lassen sich schon jetzt durch Vergleichung der ausgeführten Bestimmungen unter Zurückführung ihrer Cir-

cumpolarisation auf die wasserfreie Cholalsäure, als des Körpers, welcher das niedrigste Molekulargewicht unter denen, deren Drehung bestimmt wurde, besitzt, ganz interessante Beziehungen darlegen. Diese Zurückführung ist, da alle untersuchten Körper Cholalsäure bei ihrer Zerlegung liefern, gestattet und in der Rechnung leicht auszuführen, indem man das molekulare Rotationsvermögen jedes Körpers durch das Molekulargewicht der wasserfreien Cholalsäure dividirt.

In der folgenden Zusammenstellung ist das molekulare Rotationsvermögen mit $(\alpha)_D.m$ bezeichnet, da nur für die Fraunhofer'sche Linie D alle diese Werthe bestimmt sind; mit $(\alpha)_D.\frac{m}{408}$ ist dann der Werth der Drehung bezeichnet, welchen man durch Zurückführung derselben auf den Atomencomplex der Cholalsäure = $C_{24}H_{40}O_5$ erhält.

Tabelle I.

Namen der Stoffe.	Formel der Stoffe.	Molekulargewicht. m.	a. Spec. Drehung für d. Linie D. $(\alpha)_D$.	b. Molekular-Drehungsvermögen. $(\alpha)_D.m$.	c. $(\alpha)_D.\frac{m}{408}$.
A. In Alkohol gelöst:					
Glykocholsaures Natron	$C_{26}H_{42}NO_6, Na$	487	25,7°	12516	31,5°
Taurocholsaures Natron	$C_{26}H_{44}NSO_7, Na$	537	24,5°	13157	31,9°
Glykocholsäure	$C_{26}H_{43}NO_6$	465	29,0°	13485	33,0°
Cholalsaures Natron	$C_{24}H_{39}O_5, Na$	430	31,4°	13502	33,1°
Cholalsaures Kali	$C_{24}H_{39}O_5, K$	446,2	30,8°	13743	33,7°
Cholalsäure-Methyläther	$C_{24}H_{39}O_5, CH_3$	422	31,9°	13462	33,0°
Cholalsäure-Aethyläther	$C_{24}H_{39}O_5, C_2H_5$	436	32,4°	14126	34,7°
Cholalsäure + Krystallwasser	$C_{24}H_{40}O_5, 2\frac{1}{2}.H_2O$	447	31,2°	13946	34,7°
Cholalsäure	$C_{24}H_{40}O_5$	408	50,2°	20482	50,2°

Namen der Stoffe.	Formel der Stoffe.	Molekulargewicht. m.	a. Spec. Drehung für d. Linie D. $(\alpha)_D$.	b. Molekulardrehungsvermögen. $(\alpha)_D.m$.	c. $(\alpha)_D.\frac{m}{408}$.
B. In Wasser gelöst:					
Glykocholsaures Natron	$C_{26}H_{42}NO_6$, Na	487	20,8°	10130	24,8°
Taurocholsaures Natron	$C_{26}H_{44}NSO_7$, Na	537	21,5°	11546	28,2°
Cholalsaures Kali	$C_{24}H_{39}O_5$, K	446,2	25,0°	11155	27,3°
Cholalsaures Natron	$C_{24}H_{39}O_5$, Na	430	26,0°	11188	27,4°

Aus den Werthen b und c, welche diese Tabelle giebt, ersieht man:

1) dass von allen untersuchten Substanzen bei Weiten die höchste molekulare Drehung der Cholalsäure zukommt.

2) Dass im Allgemeinen die circumpolarisirende Thätigkeit immer mehr abnimmt, je mehr andere Atomaggregate mit dem activen Atomencomplex in Verbindung stehen.

3) Dass aber dabei die Verminderung, welche das Drehungsvermögen erfährt, nicht in einem bestimmten Verhältnisse zur Zunahme des Molekulargewichtes steht, sondern vielmehr die chemische Affinität hier den Grad der Verminderung zu bestimmen scheint.

So findet man in der Reihe c den Werth für glykocholsaures Natron 31,5°, für Glykocholsäure 33,0°, für Cholalsäure 50,2. Ferner ist die Drehung im glykocholsauren Natron sowohl in der alkoholischen Lösung als in der wässrigen etwas geringer, als die im taurocholsauren Natron gefundene, denn erstere beträgt 31,5° und 24,8°, letztere 31,9° und 28,2°, und es entspricht diess der bereits älteren Erfahrung, dass die Spaltung der Taurocholsäure in Taurin und Cholalsäure viel leichter gelingt als die der Glykocholsäure in Glykokoll und Cholalsäure.

Die Einwirkung von Kali und Natron auf die Circum-

polarisation des activen Atomencomplexes sind in alkoholischer und wässriger Lösung ungefähr gleich, wie die Werthe der cholalsauren Salze zeigen, die gefundenen Differenzen liegen innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen. Das Krystallwasser (5 Atome) zeigt gleiche Einwirkung als das Aethyl an Stelle von H.

4) Das Drehungsvermögen der Substanzen zeigt sich sehr verringert, wenn sie statt in Alkohol in Wasser gelöst untersucht werden. Es ist hieraus zu schliessen, dass das Wasser auf den activen Atomencomplex einen chemischen Einfluss ausübt, und dass das Molekulargewicht der Substanzen in Wasser gelöst, um so viel Atome Wasser als in Wirkung treten, erhöht werden müsste, doch lässt sich die Anzahl derselben natürlich nicht bestimmen. Unter einander sind die Werthe vergleichbar nur unter der Annahme, dass auf alle gleich viel Wasser einwirke, und diese Annahme ist durch nichts gestützt. Es lässt sich noch weniger die Thatsache erklären, warum eine Zunahme des Drehungsvermögens eintritt, wenn die wässrige Lösung unter eine bestimmte Concentration verdünnt wird.

5) Die Differenzen im Drehungsvermögen des activen Atomencomplexes in den verschiedenen Verbindungen sind mit Ausnahme der wasserfreien Cholalsäure so gering, dass sie nur bis auf 3° sich erheben, also etwa $\frac{1}{10}$ der ganzen specifischen Drehung; meistens betragen sie noch weniger als 2° und zwar ebensowohl in der alkoholischen als in der wässrigen Lösung.

Ist nun die Hypothese, dass ein bestimmter Atomencomplex in allen diesen Verbindungen die Circumpolarisation bedinge, richtig, so ist durch die Bestimmung der Circumpolarisationsverhältnisse obiger Substanzen zum ersten Male ein Einblick in die Molekularmechanik chemischer Körper gewonnen und festgestellt, dass ein bestimmter Atomencomplex in mehreren Verbindungen in der Weise existiren kann, dass die Stellung der Atome zu einander in gewissen Grenzen variirt, ohne dass dadurch der Complex derselben ein anderer wird. Wir nehmen in der Glykocholsäure das Radical der Cholalsäure und das Glykokoll an, sowie im Essigäther das Aethyl und das Radical der Essigsäure, ohne

dass wir andere Gründe für diese Annahme haben, als dass bei gewissen Einwirkungen andere Verbindungen erzielt werden, welche ebenfalls diese Radicale zu enthalten scheinen, dass wir bei dem Austausche bestimmte Summen von von C-, H- und O-Atomen herüber und hinüber wandern sehen, während den chemischen Prüfungsmitteln die Untersuchung der Anordnung der Atome in den Molekülen der Verbindungen selbst unerreichbar bleibt.

Es ist nun unzweifelhaft, dass nur die Stellung der Atome in den Molekülen die Molekularcircumpolarisation bewirken kann, denn wir kennen nicht allein kein Element, dem diese Eigenschaft zukommt, sondern es giebt auch isomere Körper, von denen der eine Rotation bewirkt, der andere nicht z. B. Traubenzucker und Inosit. Es wird diese Ursache der Circumpolarisation auch schon daraus wahrscheinlich, dass diess Auftreten von Circumpolarisation in Krystallen z. B. im Quarze und durch Magnetismus in Körpern, denen kein molekulares Rotationsvermögen eigen ist, sich nur aus der Stellung der Moleküle zu einander herleiten lässt, wie sie Krystallisation und Magnetismus hervorrufen.

Man könnte zwar einwenden, dass auch in denjenigen Stoffen, welche in ihren Lösungen molekulares Drehungsvermögen, nicht die Stellung der Atome in den Molekülen, sondern die Aggregation mehrer Moleküle die Ursache der beobachteten Drehung sein können, diess ist aber nach den obigen Untersuchungen nicht mehr möglich, weil es gewiss nicht zweifelhaft sein kann, dass die obigen untersuchten Stoffe eine sehr verschiedene Aggregation der Moleküle haben müssen, da sie theils amorph, theils in der verschiedensten Weise krystallisirt sind, und doch in allen die Rechtsdrehung in bestimmter Gesetzmässigkeit sich gezeigt hat. Es erscheint daher unumgänglich nöthig anzunehmen, dass die Drehung durch die Stellung einer bestimmten Anzahl Atome zu einander bedingt sei, und dass in den obigen Substanzen dieser mit dem Drehungsvermögen begabte Atomencomplex im Wesentlichen ungestört bleibt, während eine Substanz in die andere, z. B. taurocholsaures Natron in Cholalsäure übergeführt wird.

Die Beobachtung, dass den chemischen Reactionen und der Zusammensetzung nach identische Stoffe Circumpolarisation zeigen können oder nicht, dass ferner die Circumpolarisation der Weinsäure in wässriger Lösung durch Zusatz von wenig Borsäure, die kaum eine chemische Einwirkung zu äussern scheint, bedeutende Aenderung erleidet sind wohl der Grund gewesen, warum man sich gewöhnt hat, die Circumpolarisation im Allgemeinen als eine sehr wandelbare Molekulareigenschaft anzusehen, die über chemische Fragen nur wenig Aufschluss zu geben im Stande sei; aber so wie Pasteur bereits die Beziehungen dieser molekularen Eigenschaft zur Krystallisation gezeigt hat, werden sich auch manche Beziehungen derselben zur atomistischen Constitution der Körper herausstellen, wenn erst in reichlicherer Menge quantitative Messungen der Circumpolarisationsverhältnisse der einzelnen Körper angestellt sind.

Wenn wir bei einigen Körpern beobachten, dass die Circumpolarisation bei der geringsten Aenderung in der Zusammensetzung und den Eigenschaften sofort bedeutende Aenderung ihrer Werthe erfährt, so ist man dadurch gewiss berechtigt anzunehmen, dass das Drehungsvermögen dieser Substanz von der Stellung sämmtlicher oder fast aller Atome des Moleküls zu einander bedingt ist, oder dass auch vielleicht Vereinigung mehrer Moleküle zu einem grösseren dieselbe hervorrufe. So zeigen z. B. alle Albuminstoffe nahezu dasselbe Drehungsvermögen $(\alpha)_D = 59^0$; erwärmt man sie schwach mit Natronlauge, so tritt allmählich eine solche Abnahme in der Drehung ein, dass sie schliesslich fast ganz verschwindet und doch ist die Zersetzung offenbar noch nicht eine sehr tiefgreifende. Während aber bei dem einen Körper die geringsten Aenderungen schon starke Drehungsabweichungen hervorrufen, zeigen die Gallensäuren dass es auch solche giebt (und es existiren bekanntlich noch viele andere), bei denen die eingreifendsten chemischen Operationen bis zu bestimmter Grenze die Circumpolarisation nur in so mässigem Grade tangiren, dass bloss schwache quantitative Veränderung derselben resultirt.

Ganz ähnlich den Circumpolarisationsverhältnissen sind die Absorptionen der verschiedenen Strahlen des Spectrums.

Kupferoxydhydrat, sowie alle wasserhaltigen Krystalle von Kupferoxydsalzen sehen blau oder grün aus, wenn die Säure nicht wesentliche Absorptionen ausübt; sie verdanken diese Färbung hauptsächlich ihrer energischen Absorption des Lichtes zwischen den Linien A und D des Spectrums. Diese Absorption zeigt sich mit gleicher Energie in Lösungen von schwefelsaurem, salzsaurem, kieselfluorwasserstoffsaurem, essigsaurem, salpetersaurem Kupferoxyd, Rohrzuckerkupferoxyd, kohlensaurem oder weinsaurem, oxalsaurem Kupferoxyd-Kali, mit Kupferoxyd gefärbtem Kiesel- oder Boraxglas. Entfernt man aus den wasserhaltigen blauen Substanzen das Wasser, so erhält man ganz verschieden gefärbte aber keine blauen Körper. Salzsaures Kupferoxyd giebt rothes Kupferchlorid*), schwefelsaures Kupferoxyd weisses wasserfreies Salz, das Oxydhydrat schwarzes Oxyd. Es reicht also schon die Entwässerung des Kupfervitriols hin, um das Absorptionsvermögen für rothes und orangefarbiges Licht aufzuheben. Ganz anders findet man die Verhältnisse bei den Indigoschwefelsäuren, dieselbe Absorptionsenergie für Licht zwischen den Linien C und D zeigen Indigophönicin- und Indigoblauschwefelsäure und ihre Salze. Die Absorptionsenergien für Licht bestimmter Brechbarkeit hängen somit gleichfalls von der Stellung, welche die Atome im Molekül einnehmen, ab, und zwar entweder von der Stellung fast sämmtlicher, die ein chemischer Körper enthält, oder es lassen sich mehr oder weniger Atome aus demselben entfernen, ohne das Absorptionsvermögen zu verändern. Leider sind quantitative Bestimmungen der Absorptionsenergien nicht einmal einigermaassen genau auszuführen, so lange man sich nur auf die Empfindlichkeit des Auges verlassen muss; die grösste Genauigkeit erzielt man noch, wenn Absorptionsstreifen im Roth, Gelb und Gelbgrün durch die Körper bewirkt werden.

*) Es zeigt diess Verhalten ebenso wie das verschiedene Verhalten anderer salzsaurer Salze und wasserfreier Chloride eines und desselben Körpers, dass die Stellung des Metalls in den wasserhaltigen Haloidsalz dieselbe ist, als die im Amphidsalze desselben.

Ich kann schliesslich noch darauf hinweisen, dass die Rotationen, welche die Polarisationsebenen, der einzelnen Spectrumabschnitte durch die Gallensubstanzen erfahren, in dem ungefähren Verhältnisse stehen, wie es Biot und Broch für den Quarz gefunden haben; solche Abweichungen, wie sie die Weinsäure zeigt, waren nirgends in der Zerstreuung der Farben zu beobachten, obwohl zum Theil Lösungen von sehr verschiedener Concentration von derselben activen Substanz untersucht sind. Da von den Flüssigkeiten, welche zu obigen Bestimmungen dienten, die Brechungscoëfficienten nicht bestimmt sind, lässt sich über die Beziehungen der Drehungen der einzelnen Spectrumtheile zu dem Zerstreuungsvermögen der Flüssigkeiten für dieselben nichts aus den obigen Bestimmungen herleiten.

XXXVII.

Zur Analyse der Galle.

Von

F. Hoppe-Seyler.

Aus den in den vorstehenden Bestimmungen ermittelten Werthen ergiebt sich eine gute Controle für die Analyse von Gemengen, welche wie die Gallen der Menschen und Pflanzen fressenden Thiere Glyko- und Taurocholsäure enthalten. Man löst diese Gemenge (nach ihrer Fällung aus ihrer alkoholischen Lösung mittelst Aether) in Alkohol, bestimmt die Grade der Circumpolarisation derselben für gelbes Licht, misst ein nicht zu kleines Volumen der Lösung ab, verdunstet und trocknet den Rückstand bei 120°. Nach der Wägung löst man ihn in concentrirter Kalilauge (ist die Lauge zu concentrirt, so werden die gallensauren Salze gefällt) schmilzt die Lösung in ein Glasrohr ein und erhitzt 24—30 Stunden im Wasserbade, öffnet dann das Rohr, fällt die in ein Becherglas gebrachte Lösung nach

Zusatz von etwas Aether mit Salzsäure und lässt dann kalt unbedeckt 24 Stunden stehen oder bis der Aether völlig verdunstet ist, filtrirt die harte krystallinische Cholalsäure ab, wäscht mit Wasser aus, verdunstet das Filtrat mit Waschwasser unter Zusatz von reinem kohlensauren Kali (bis zum Ueberschusse) und Salpeter zur Trockne und erhitzt zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser und bestimmt darin in bekannter Weise die Schwefelsäure.

Die auf dem Filter gesammelte Cholalsäure wird in heissem Alkohol gelöst und im Becherglase auf ein kleines Volumen verdunstet zur Krystallisation stehen gelassen, dann getrocknet bei 120° und gewogen.

Es entsprechen nun nach den Formeln 100 Gewichtstheile schwefelsaurer Baryt 220,86 Gewichtsth. Taurocholsäure. In 100 Gewichtsth. Taurocholsäure sind 79,22 Gewichtsth. Cholalsäure enthalten, man kann somit, da die Glykocholsäure nicht schwefelhaltig ist, berechnen: 1) wie viel Taurocholsäure vorhanden war, 2) wie viel Cholalsäure von dieser herrührte, 3) wie viel Glykocholsäure neben der Taurocholsäure vorhanden war, wenn diese die übrige Quantität der Cholalsäure gebildet hatte. 100 Gewichtsth. Cholalsäure entsprechen 113,98 Gewichtsth. Glykocholsäure.

Die Berechnung gründet sich auf die Beobachtung, dass bei der Spaltung der Glyko- und Taurocholsäure die Cholalsäure völlig abgespalten wird unter den oben angegebenen Verhältnissen, ferner dass das überschüssige Kali die Cholalsäure nicht angreift, und dass letztere nach der Behandlung mit Aether in Wasser so gut wie ganz unlöslich ist.

Für die Richtigkeit des durch Schwefel- und Cholalsäurebestimmung für Glykocholsäure ermittelten Werthes giebt nun die Circumpolarisation die Controle. Ist nämlich α die beobachtete Drehung in Graden für gelbes Licht bei 0,1 M. Länge des Beobachtungsrohrs, m der berechnete Gehalt der Flüssigkeit an Taurocholsäure, so ist

$$\alpha = \frac{100.\ \alpha - m.\ 25{,}3}{27{,}6}$$

der Gehalt dieser Flüssigkeit an Glykocholsäure, da die

pecifische Drehung der Taurocholsäure, wenn sie an Natron ebunden in alkoholischer Lösung sich befindet = 25,3°, ie der Glyhocholsäure unter gleichen Verhältnissen = 7,6° für gelbes Licht ist.

Ergiebt die Circumpolarisation einen geringeren Werth ls die Bestimmung der Cholalsäure, so würden inactive ette Säuren im untersuchten Gemenge gewesen sein, giebt ieselbe dagegen einen zu hohen Werth, als die Bestimmung er Cholalsäure, so kann diess durch Anwesenheit von Cholalsäure in dem Gemenge bedingt sein.

Diese Methode wurde zur Untersuchung der Hundealle benutzt. Es wurde 1,302 Grm. schwefelsaurer Baryt eben 2,2775 Grm. Cholalsäure erhalten. Aus dem Schwefel erechnet ergiebt sich 2,8756 Grm. Taurocholsäure, aus der Cholalsäure 2,8748 Grm. Taurocholsäure. Die Hundegalle nthält demnach, wie diess Strecker schon auf anderem Vege gefunden hatte, allein Taurocholsäure. Diese Subtanz diente zur Feststellung der specifischen Drehung des aurocholsauren Natrons.

Ein weiteres Beispiel für die ganze Analyse bietet die ben beschriebene Untersuchung eines Gemenges von tauocholsaurem und glykocholsaurem Natron aus Rindsgalle.

Tübingen, den 12. Juni 1863.

XXXVIII.
Ueber die Bildung der Weinsäure und Traubensäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Kohlehydrate.

Von

H. Hornemann.

Bereits im Jahre 1837 hatte Erdmann*) durch Einirkung von Salpetersäure auf Rohrzucker und Gummi eine

*) Dies. Journ. IX, 257. Ann. d. Chem. u. Pharm. XXI, 1.

Säure erhalten, die er mit der kurz vorher von Guérin Varry*) entdeckten Hydroxalsäure identisch erklärte und über deren Bildung er die Angabe machte, dass die zur Hälfte mit Kali gesättigte Lösung, die er durch Oxydation von Zucker und Gummi erhalten, bei längerem Stehen saures weinsaures Kali fallen lasse, und dass demnach die Zuckersäure nach und nach in Weinsäure übergehe. In Folge einer Untersuchung, die Hess und Thaulow**) mit dem durch Oxydation von Zucker erhaltenem sauren Kalisalze angestellt hatten, wonach sie dasselbe als saures zuckersaures Kali constatirten, nahm späterhin Erdmann seine früher ausgesprochene Ansicht über die Bildung der Weinsäure insofern zurück, als er in einer Nachschrift***) zu den Versuchen von Hess und Thaulow erklärte, dass er der der irrigen Meinung gewesen sei, dass jenes Salz, aus dem er die mit der Hydroxalsäure identische und von ihm für Weinsäure gehaltene Säure gewonnen habe, wohl saures zuckersaures Kali gewesen sei.

Es wurde damit die erste Angabe Erdmann's allgemein für einen Irrthum gehalten, bis Liebig†) später diesen Gegenstand wieder aufnahm. Er behandelte Milchzucker, Gummi, Rohrzucker und Traubenzucker mit Salpetersäure und erhielt wenigstens aus den beiden ersten wirklich Weinstein, in Folge dessen er sich über jene von Erdmann gemachte Angaben dahin aussprach, dass das von demselben abgeschiedene saure Kalisalz ganz gewiss, da er jetzt wenn auch nicht aus Rohrzucker, so doch aus Milchzucker und Gummi Weinsäure erhalten habe, Weinstein gewesen sei. Nachdem Liebig somit die Bildung des Weinsteins aus Zucker constatirt hatte, warf er zugleich die Frage auf, ob die Weinsäure und Zuckersäure gleichzeitig aus dem Milchzucker oder ob zuerst Zuckersäure und aus dieser dann Weinsäure gebildet werde. Da er selbst verhindert war, darüber Versuche anzustellen, so sprach er nur die Ver-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. VIII, 24.
**) Daselbst XXVII, 113 u. XXX, 302.
***) Dies. Journ. XV, 480.
†) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 1.

muthung aus, dass Letzteres wahrscheinlich statt habe, weil mit Zunahme der Zuckersäure desto weniger Weinsteinsäure und umgekehrt mit Zunahme der Weinsteinsäure desto weniger Zuckersäure entstehe.

Dieser Ansicht trat auch Heintz*) in seiner „Untersuchung über die Constitution der Zuckersäure und Weinsteinsäure“ bei, modificirte sie jedoch insoweit, als er sagte, dass allerdings nicht zu bezweifeln sei, da aus dem Milchzucker neben Schleimsäure auch Zuckersäure gebildet werde, dass aus dieser dann Weinsteinsäure entstehen könne, dass jedoch, wie er durch den Versuch nachgewiesen habe, auch Schleimsäure in Weinsteinsäure übergehe, und dass, da bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker viel mehr Schleimsäure als Zuckersäure entstehe, wohl anzunehmen sei, dass die grösste Menge der von Liebig gefundenen Weinsteinsäure aus der Schleimsäure entstanden sei, womit zugleich der Umstand in Einklang zu bringen sei, dass bei Anwendung von Rohrzucker, der doch reichlich Zuckersäure bilde, Liebig keine Weinsäure hatte bemerken können. Er erklärt dann die Bildung der verschiedenen Producte der Salpetersäure auf Milchzucker in der Weise, dass zunächst durch Einwirkung der Salpetersäure Schleimsäure, und aus dieser durch fernere Einwirkung der Salpetersäure Weinsteinsäure entstehe, dass dann der übrige Theil des Milchzuckers durch die Salpetersäure, die hier zugleich als sogenannte Contactsubstanz wirke, in Traubenzucker umgewandelt, darauf durch Oxydation in Zuckersäure und weiter dann in Weinsteinsäure umgesetzt werde.

Gegen diese Ansicht trat Carlet**) auf. Derselbe hatte Schleimsäure und zwar ausschliesslich die durch Oxydation des Milchzuckers gewonnene der Behandlung mit Salpetersäure unterworfen und unter den Oxydationsproducten nur Traubensäure ohne jede Beimengung von Rechtsweinsäure erhalten. Da nun durch die Oxydation des Milchzuckers Rechtsweinsäure mit ganz geringen Mengen Trau-

*) Ber. d. Acad. d. W. zu Berlin. 1860. p. 283—291. D. J. LXXXI, 134.
**) *Journ. de pharm. et de chim. XL, 292.*

bensäure entsteht, die nach Carlet im Anfange der Operation aus der Schleimsäure gebildet wird und in der Mutterlauge von der auskrystallisirten Weinsäure zu suchen ist, so glaubte Carlet damit bewiesen zu haben, dass die bei dem Versuche Liebig's auftretende Weinsäure nicht aus der vorher entstandenen Schleimsäure gebildet sein könne.

Ausser der Schleimsäure hatte Carlet*) darauf auch Dulcit und Mannit der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen und aus beiden wie aus der Schleimsäure nur Traubensäure erhalten. Da nun Dulcit und Mannit und wie Carlet in seiner Arbeit angiebt auch die Schleimsäure sich vollkommen inactiv gegen die Polarisationsebene verhalten, so glaubte Carlet daraus, dass das aus denselben erhaltene Product wiederum optisch inactiv sei, die Folgerung ziehen zu dürfen, dass überhaupt die optische Eigenschaft eines Körpers in directer Beziehung zu der rein chemischen Eigenschaft stehen müsse.

Man hat allerdings die Erfahrung gemacht, dass optisch wirksame Körper die betreffende Eigenschaft nicht nur in ihren Verbindungen, sondern auch durch ganze Reihen ihrer chemischen Umsetzungsproducte beibehalten. Es wäre dafür als Beispiel anzuführen, dass die verschiedenen optisch wirksamen Zuckerarten dieselbe Eigenschaft in ihren Verbindungen mit Kochsalz zeigen, ferner, dass die beiden optisch verschiedenen Campher die betreffende Eigenschaft nicht nur in ihren Oxydationsproducten, den Camphersäuren, sondern auch in deren Derivaten den Methyl- und Aethylcamphersäuren beibehalten. Wenn nun auch diese im Ganzen doch vereinzelten Thatsachen zu zeigen scheinen, dass öfter eine gewisse Beziehung zwischen den optischen und chemischen Eigenschaften besteht, so berechtigen dieselben doch keineswegs dazu, ein bestimmtes Gesetz darüber auszusprechen. Namentlich gilt diess für die von Carlet gemachte Hypothese, nach der zwischen den verschiedenen Zuckerarten, Weinsäuren und deren Zwischengliedern die Gesetzmässigkeit herrschen soll, dass die links- und rechtsdrehenden Zucker in Links- und Rechtsweinsäure, die in-

*) *Compt. rend. t. LI, p. 137.* Dies. Journ. LXXXVII, 238.

. in die inactive Modification der Weinsäure, die
›nsäure übergehen müssten, eine Annahme, die zu
.egen ich unter Berücksichtigung der von Liebig
eintz ·erhaltenen Resultate die folgenden Versuche
ıt habe.

Versuche mit Milchzucker.

ı wurde nach den Angaben Liebig's 1 Th. Milch-
mit 2¼ Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und
Wasser so weit erwärmt, bis eine lebhafte Ent-
ıng von Kohlensäure und den Zersetzungsproducten
lpetersäure eintrat. Wenn man mit grösseren Men-
·beitet, so wird durch die bedeutendere Erhitzung
sse schon gleich im Anfang der Operation viel Oxal-
;ebildet. Man thut desshalb gut, die erste heftige
kung in kleineren Quantitäten vor sich gehen zu
Ich habe bei Verarbeitung von 1 Pfund Milchzucker
ıen in Quantitäten von je 4 Unzen in mehreren
ıschen so weit erwärmt, bis die heftige Reaction ein-
ıd dann dieselben sofort in kaltes Wasser gestellt.
erte dann gar nicht lange, bis die stürmische Gas-
:elung aufhörte, worauf dann die einzelnen Quan-
zusammengegossen und nun gemeinsam in einem
lben bei einer Temperatur von 60 ·bis 80° C. erwärmt
. Man wählt dazu einen Glaskolben mit langem
dessen Oeffnung man mit einem Trichter verschliesst,
weicht dann bei der angegebenen Temperatur so
Wasser, dass man bis zu Ende der Operation keinen
von Wasser zu machen hat. Wenn man sehr vor-
arbeitet, so kann man, was schon Heintz bei der
ion des Rohrzuckers durch Salpetersäure beobachtet
: Bildung der Oxalsäure fast ganz vermeiden, wenig-
abe ich einmal auf diese Weise eine Flüssigkeit er-
die ganz frei von Oxalsäure war. Dass ich auf die
ıng der Bildung der Oxalsäure so grosses Gewicht
ıt darin seinen Grund, weil, wie wir nachher sehen
sich neben der Weinsäure ganz bedeutende Mengen
ısäure bilden, die wegen ihrer grossen Aehnlichkeit
g auf ihre Reactionen mit der Oxalsäure sehr leicht

zu Irrungen Anlass giebt, und deren Abscheidung auch mancherlei Schwierigkeiten zur Folge hat. Ganz besonders muss man vorsichtig sein, die Temperatur nicht zu hoch werden zu lassen, wenn auch der Process bedeutend verlangsamt wird.

Liebig lässt, nachdem sich der grösste Theil der Schleimsäure abgeschieden hat, noch ein Viertel der angewendeten Salpetersäure zusetzen, man kann ebenso gut von vornherein die ganze Menge Sulpetersäure anwenden, es wird, wenn man nur die Temperatur mässigt, auch dann nicht mehr Oxalsäure gebildet.

Die nach und nach sich abscheidende Schleimsäure kann man entweder abfiltriren oder auch in der Flüssigkeit lassen, da dieselbe von einer Salpetersäure von der Stärke, wie sie zu dem Versuch angewendet wird, nur wenig angegriffen wird.

Sobald die Flüssigkeit sich zu bräunen anfängt, setzt man kleine Mengen Salpetersäure hinzu, wodurch dieselbe wenn damit nicht zu lange gezögert wird, sehr bald wieder hell wird. Hat man jedoch den richtigen Zeitpunkt versäumt, so hält es sehr schwer die Flüssigkeit vollständig wieder zu entfärben, auch wenn man grössere Mengen Salpetersäure zusetzt. Gewöhnlich bildet sich dann viel Oxalsäure, sowie es in diesem Falle schwer hält einen farblosen Weinstein zu erhalten.

Man prüft nach Liebig's Angabe öfters die Flüssigkeit mit Kalilauge, die zu Anfang der Operation eine dunkle Färbung hervorbringt, bis dieselbe am Ende fast vollständig aufhört; ich habe bis zum Eintreten dieser Reaction durchschnittlich drei bis vier Tage gebraucht.

Nach Liebig's Angabe soll man nun die Flüssigkeit in zwei Theile theilen, den einen mit kohlensaurem Kali sättigen und dann den anderen zugiessen, worauf die Flüssigkeit nach längerem Stehen Krystalle von saurem weinsauren Kali absetzen soll. Diess geschieht jedoch nur sehr selten, je nach dem Gehalte der Flüssigkeit an freier Salpetersäure. Gewöhnlich ist davon noch so viel in der Flüssigkeit vorhanden, dass der gebildete Weinstein davon in Lösung gehalten wird. Versucht man denselben durch Zu-

satz von Alkohol abzuscheiden, so scheidet sich gewöhnlich salpetersaures Kali aus, ehe nur ein geringer Niederschlag von Weinstein erfolgt..

Ich schlug desshalb zur Abscheidung der Weinsteinsäure einen andern Weg ein. Es wurde die saure Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser mit neutralem essigsauren Bleioxyd so lange versetzt, als darin noch ein weisser Niederschlag gebildet wurde. Es wurden dadurch die Bleisalze der Oxalsäure, Zuckersäure und Weinsteinsäure gefällt. Dieser gemengte Niederschlag wurde gut ausgewaschen, was sehr leicht zu bewerkstelligen ist, wenn man dazu Wasser verwendet, das man bis auf 50° C. erwärmt hat, so wie sich auch der Niederschlag besser abscheidet, wenn man die Flüssigkeit vor der Fällung bis auf diese Temperatur erwärmt hat; von diesem Niederschlag wurden ungefähr $\frac{7}{8}$ durch Schwefelsäure und darauf das erhaltene Filtrat mit dem zurückbehaltenen Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Man erreicht durch diese Manipulation dasselbe, als wenn man den ganzen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt hätte, indem man nun die Säuren fast ganz frei von Farbstoff erhält, der durch das zuletzt entstandene Schwefelblei mit niedergerissen wird. Die Zersetzung durch blosse Schwefelsäure ist aus zweierlei Gründen nicht anzurathen, weil man erstens eine sehr stark braungefärbte Flüssigkeit erhält, die sich nur äusserst schwierig mit Knochenkohle entfärben lässt, und weil man zweitens dann Gefahr läuft, freie Schwefelsäure in die Flüssigkeit zu bekommen, die nachher beim Eindunsten leicht eine Zersetzung der Weinsäure herbeiführen könnte.

Nachdem man durch Kochen den Schwefelwasserstoff entfernt hat, engt man das Filtrat bis auf ungefähr 6 Unzen ein und sättigt es dann zur Hälfte mit kohlensaurem Kali; lässt man nun die Flüssigkeit ruhig stehen, so dauert es immer noch lange, ehe sich Weinstein abscheidet. Man befördert diess dadurch, dass man die Flüssigkeit mehrere Stunden erwärmt und sie öfters durchschüttelt; hat einmal die Ausscheidung begonnen, so schreitet sie sehr schnell fort.

Der gebildete *Niederschlag* enthält saures oxalsaures,

saures zuckersaures, saures weinsaures und wie wir sehen werden auch ganz bedeutende Mengen saures traubensaures Kali. Um ihn von der Oxalsäure zu befreien, schlug ich zunächst den Weg ein, den Liebig angegeben, wonach man nämlich den Niederschlag in der geringsten Menge heissen Wassers löst, filtrirt und dann erkalten lässt. Da der entstandene Niederschlag jedoch mit verdünnter Chlorcalciumlösung einen reichlichen Niederschlag gab, den ich für oxalsauren Kalk hielt, so versuchte ich durch Auswaschen das etwa noch vorhandene oxalsaure Kali zu entfernen. Auch dieser Versuch misslang, indem das Waschwasser so lange, bis endlich der ganze Niederschlag gelöst war, eine reichliche Fällung mit verdünnter Chlorcalciumlösung gab. Ein dritter Versuch in der Weise angestellt, dass ich den Niederschlag in heissem Wasser löste, Chlorcalcium und dann essigsaures Natron zusetzte, gab allerdings insofern ein günstigeres Resultat, als nun der erhaltene Weinstein keine Fällung mit Chlorcalcium gab, jedoch wurde damit auch die Traubensäure entfernt, die ich desshalb auch das erste Mal übersah. Als ich später die Gegenwart der Traubensäure fand, behandelte ich das so abgeschiedene Kalksalz mit concentrirter Kalilauge und erhielt durch Kochen des Filtrats eine reichliche Ausscheidung von traubensaurer Kalkerde.

Als den geeignetsten Weg, um die Oxalsäure zu entfernen, habe ich den folgenden gefunden. Wenn man die Oxydation des Milchzuckers vollendet und die Schleimsäure durch Filtriren abgeschieden hat, versetzt man die noch Salpetersäure haltende Flüssigkeit mit so viel kohlensaurem Kalk, bis eine davon abfiltrirte Probe keinen Niederschlag mit Chlorcalcium giebt. Die Lösung hält gewöhnlich noch so viel freie Salpetersäure, dass wohl oxalsaurer Kalk aber kein traubensaurer Kalk darin gefällt wird. Zur Sicherheit untersucht man den gebildeten oxalsauren Kalk noch durch Behandeln mit Kalilauge auf Traubensäure, jedoch ist selten etwas davon gefällt. Hat man die Oxalsäure auf diese Weise ausgefällt, so behandelt man das Filtrat auf die oben genannte Weise durch successives Fällen mit Bleizucker, Zersetzen des Niederschlages durch Schwefelsäure und

Schwefelwasserstoff und Sättigung der so erhaltenen Säuren zur Hälfte mit Kali weiter. Vom zuckersauren Kali befreit man den erhaltenen Weinstein in der Weise, dass man ihn in der kleinsten Menge kochenden Wassers löst und das Filtrat langsam erkalten lässt, wo sich dann das saure weinsaure und saure traubensaure Kali in harten Krusten abscheidet. Gewöhnlich ist es noch etwas gelb gefärbt, durch Behandeln mit Knochenkohle erhält man es aber fast vollkommen farblos.

Von diesem Salze wurde eine Quantität im Platintiegel durch gelindes Glühen in kohlensaures Kali verwandelt:

0,2295 Grm. gaben 0,0823 Grm. kohlensaures Kali, die entsprechen 0,0561 Grm. Kali.

Erhalten	Nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\KH\end{matrix}\right\}O_2$ berechnet
24,44 Kali	25,0 Kali
75,56 Weinsäure	75,0 Weinsäure
100,00	100,0.

Zur Prüfung auf das optische Verhalten der in dem Weinstein enthaltenen Säure wurde derselbe wiederum mit neutralem essigsauren Blei gefällt und der erhaltene Niederschlag mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Als darauf das Filtrat auf ungefähr eine halbe Unze eingedunstet ruhig zum Erkalten hingestellt war, war eine grosse Menge von Krystallen ausgeschieden. Anfänglich lag die Vermuthung nahe, dass diese Krystalle ein in Folge unvollkommenen Auswaschens des Bleiniederschlages oder durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft sehr saures Kali- oder Ammoniaksalz sein könnten. Da jedoch einestheils die Krystalle ohne jeden Rückstand auf dem Platinblech verbrannten, und anderntheils durch Kali kein Ammoniak nachzuweisen war, da ferner die Weinsteinsäure sehr schwer krystallisirt, so war zu vermuthen, dass die entstandenen Krystalle reine Traubensäure waren, um so mehr, als die ursprüngliche Lösung, mittelst des Mitscherlich'schen Polarisationsapparates untersucht, eine viel geringere Drehung der Polarisationsebene, als die gewöhnliche Weinsäure zeigte, und nach dem Verdünnen mit Wasser sowohl durch Chlorcalcium als auch nach längerem Stehen durch Gypssolution gefällt wurde.

Da Liebig die Bildung der Traubensäure nicht beobachtet hat und dessen Weinsäure nach Bohn's*) Angaben ganz das gleiche Drehungsvermögen wie die gewöhnliche Weinsteinsäure haben soll, so scheint derselbe wirklich nur Rechtsweinsteinsäure gehabt zu haben. Ich habe desshalb den Versuch mehrere Male auch mit verschiedenen Verhältnissen von Milchzucker und Salpetersäure wiederholt und stets das Gemenge von Weinsteinsäure und Traubensäure erhalten, so dass die Bildung von Traubensäure wohl als constant zu betrachten ist. Auch hatte Carlet schon bei der Oxydation des Milchzuckers durch Salpetersäure die Bildung der Traubensäure beobachtet, wenn er auch nur Spuren davon erhalten hatte. Da sich bei meinen Versuchen nun stets eine ganz bedeutende Menge Traubensäure ausschied, so war es von Interesse, das Verhältniss der Traubensäure zur Weinsteinsäure zu bestimmen:

Zu dem Ende wurden mehrere Vorversuche gemacht, um die beiden Säuren von einander zu scheiden. Als bestes Unterscheidungsmittel wird gewöhnlich angegeben, dass der durch überschüssiges Kalkwasser in freier Weinsäure hervorgebrachte Niederschlag von weinsteinsaurer Kalkerde in Salmiak löslich, der traubensaure Kalk dagegen unlöslich sei. Lässt man jedoch eine solche salmiakhaltige Lösung längere Zeit stehen, so scheidet sich weinsteinsaurer Kalk in harten durchsichtigen Krystallen aus. Versetzt man ferner die Lösung der Weinsteinsäure mit Chlorcalcium und essigsaurem Natron, so entsteht wohl im Anfange kein Niederschlag, jedoch nach tagelangem Stehen, hat sich gleichfalls eine ganz bedeutende Menge von weinsaurem Kalk abgeschieden; dasselbe findet auch dann statt, wenn man diese Lösung noch mit Salmiak versetzt hat.

Versucht man aus einem Gemenge beider Säuren die Traubensäure mittelst Gypssolution zu fällen, so wird wohl der grösste Theil der Traubensäure abgeschieden, jedoch bleibt auch nach mehreren Tagen noch ein Theil der Traubensäure in Lösung; sättigt man das Gemenge der beiden Säuren zur Hälfte mit Kali und fügt dann Gypssolution

---

*) Ann. der Chem. u. Pharm. CXIII, 19.

hinzu, so erhält man den traubensauren Kalk bis auf wenige Procente wieder. Um auch diese Differenz auf ein Minimum zu reduciren, liess ich zunächst die Traubensäure zum grössten Theil auskrystallisiren. Die Krystalle wurden auf einem Trichter abgewaschen und dann auf dickem Filtrirpapier durch Liegen an der Luft getrocknet und gewogen. Das Papier wurde mit Wasser ausgewässert, die erhaltene Flüssigkeit mit dem Waschwasser und der Mutterlauge vereinigt; daraus die noch vorhandene Traubensäure, nachdem die Lösung zur Hälfte mit Kali abgesättigt worden, durch Gypssolution ausgefällt und in dem Filtrat nach Entfernung der Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt und nach Absättigen mit Kali bis zur schwach sauren Reaction die Weinsäure mittelst Bleizucker gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das erhaltene Filtrat mit Normalnatronlauge titrirt.

Vor der Scheidung würde die Gesammtmenge der beiden Säuren mit $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge bestimmt. Zu 10 C.C. der auf 100 C.C. gebrachten Lösung wurden verbraucht 7,7 C.C. Natronlauge, die entsprechen 0,5775 Grm. des Säurehydrats. Angewendet wurden die andern 90 C.C., worin somit 5,197 Grm. des Gemisches enthalten waren.

Auskrystallisirt waren 1,806 Grm. Traubensäure von der Formel $C_8H_6O_{12} + 2.HO$ die entsprechen 1,612 Grm. Traubensäure von der Formel $C_8H_6O_{12}$. Die Menge des durch Gypswasser abgeschiedenen und im Exsiccator getrockneten Niederschlags von traubensaurem Kalk betrug 0,93 Grm. die entsprechen 0,537 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat.

Zur Sättigung von 10 C.C. der auf 100 C.C. aufgefüllten Weinsäurelösung wurden gebraucht 3,9 C.C. Normalnatronlauge die entsprechen: 0,2925 Grm. Weinsäure; diess auf 100 C.C. berechnet giebt 2,925 Grm. Weinsäure.

Auskrystallisirte Traubensäure	1,612
Traubensäure vom Kalksalz	0,537
Traubensäure	2,149
Weinsäure	2,925
	5,074.

des Mitscherlich ...

Das Drehungsvermögen des Gemi...
Länge des Beobachtungsrohrs von ...
spec. Gew. von 1,108 und einem G...

3 Grad nach Re...

woraus sich das Molekularrotationsv...

berechnet zu $\alpha = \frac{3}{1{,}108.\ 2.\ 0{,}216} =$

Nach der Trennung beider Säur...
vermögen der Weinsäure
bei einem spec. Gewicht von 1,057
bei einem Gehalt von 12,4 p.C.

3 Grad nach Re...

woraus das Molekularrotationsverm...

$\alpha = \frac{3}{1{,}057.\ 2.\ 0{,}124} = 11{,}5.$

Bei dieser Gelegenheit wurde ...
mögen der gewöhnlichen Weinsä...
Temperatur von 22° C. betrug die...
bei einem spec. Gewicht von 1,09...
bei einem Gehalt von 20 p.C.

5,2 Grad nach ...

woraus das Molekularrotationsver...

berechnet zu $\alpha = \frac{5{,}2}{1{,}094.\ 2.\ 0{,}2} =$

Theile wie 53,2 zu 46,8 berechnen würde, während der Wägungsversuch das Verhältniss von 57,6 zu 42,4 ergiebt, so muss man annehmen, dass in der abgeschiedenen Weinsäure noch Traubensäure enthalten war, wodurch dann auch das Molekularrotationsvermögen der abgeschiedenen Weinsäure dem der gewöhnlichen näher kommt. Da jedoch diese Differenz ebensogut durch einen Beobachtungsfehler herbeigeführt sein kann, der um so leichter eintreten kann, als es schwer hält, bei so kleinen Mengen farblose Lösungen zu bekommen, so werde ich hier so wie bei den folgenden Versuchen immer das Mittel aus dem auf optischen Wege und dem durch die Gewichtsbestimmung erhaltenen Resultate als das richtigere Verhältniss annehmen.

Bestimmung:

	durch Polarisation	durch Wägung	Mittel
Weinsäure	53,2	57,6	55,4
Traubensäure	46,8	42,4	44,6
	100,0	100,0	100,0

Versuch mit Gummi.

1 Pfund Gummi arabicum wurde ganz ebenso wie der Milchzucker der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen. Man löst zuerst das Gummi in dem angegebenen Quantum Wasser und erwärmt es dann mit der angegebenen Menge Salpetersäure in kleinen Quantitäten in einer geräumigen Porcellanschale, da bei der ersten Einwirkung die Masse sehr stark schäumt. Wenn diese stattgefunden hat, so verschwindet auch sehr bald der Schaum, so dass man dann die einzelnen Portionen wieder wie beim Milchzucker zusammen in einem Kolben weiter erhitzen kann. Der Process verläuft wie beim Milchzucker, nur bildet sich bei weitem weniger Schleimsäure, die sich nicht wie bei jenem pulverförmig, sondern meist auf der Oberfläche als schaumige Masse abscheidet. Ebenso ist die Ausbeute an Weinsäure und Traubensäure bei weitem geringer als beim Milchzucker. Nach drei bis vier Tagen ist der Process vollendet, man entfernt mit kohlensaurem Kalk die gebildete Oxalsäure, fällt mit Bleizucker und zersetzt das Bleisalz durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff. Hat man das

ren Kali getrennt; der erhalte...
falls aus saurem weinsteinsauren und
Kali, da sowohl schwefelsaure Kalkerc
Säure einen reichlichen Niederschlag
Kalk hervorbringt, als auch die Polaris
Lösung nach Rechts bedeutend abgele
wurden auf die oben erwähnte Weise
folgende Resultate erhalten.

Vor der Trennung wurden wiede
C.C. gebrachten Lösung mit ½ Normal
von der 5,3 C.C. gebraucht wurden, s
zur Trennung angewendeten Quantität
der Lösung 3,5775 Grm. Säure betru

Auskrystallisirt waren 0,893 Gr
entsprechen 0,798 Grm. krystallwasse
hydrat. Die Menge des abgeschieden
betrug 0,757 Grm. die entsprechen C
serfreiem Traubensäurehydrat.

Zur Sättigung von 10 C.C. der
Weinsäurelösung waren 2,9 C.C. ½ N
derlich, die entsprechen 0,2175 Grm
man diess auf 100 CC. berechnet, s
2,175 Grm. Weinsäure.

Auskrystallisirte Traube

Bei der Untersuchung im Polarisationsapparat betrug die Ablenkung vor der Trennung
bei einem spec. Gew. der Lösung von 1,076
bei einem Gehalt von 16,5 p.C.

2,3 Grad nach Rechts,

woraus sich berechnet das Molekularrotationsvermögen

$$\alpha = \frac{2,3}{1,076.\ 2.\ 0,165} = 6,5.$$

Nach Abscheidung der Traubensäure betrug die Ablenkung
bei einem spec. Gewicht von 1,051
bei einem Gehalt von 10,1 p.C.

2,2 Grad rechts,

woraus sich ergiebt das Molekularrotationsvermögen

$$\alpha = \frac{2,2}{1,051.\ 2.\ 0,101} = 1,04$$

Berechnet man nach der oben beim Milchzucker angegebenen Weise das Verhältniss der beiden Säuren, so würden wir in 100 Theilen des Gemenges 62,3 Theile Weinsäure und 37,7 Theile Traubensäure anzunehmen haben.

Bestimmung

	durch Polarisation	durch Wägung	Mittel
Weinsäure	62,3	63,8	63,0
Traubensäure	37,7	36,2	37,0
	100,0	100,0	100,0

Da die Differenz zwischen dem Molekularrotationsvermögen des hier abgeschiedenen und dem der gewöhnlichen Weinsäure ziemlich bedeutend ist, ohne dass in der abgeschiedenen Weinsäure Traubensäure nachzuweisen war, so könnte man diese Differenz vielleicht dadurch deuten, dass der Weinsäure die sogenannte inactive Weinsäure beigemengt gewesen wäre, die Pastèur gelegentlich bei der Umwandlung der gewöhnlichen Rechtsweinsäure in Traubensäure beobachtet hat.

Versuch mit Rohrzucker.

Wenn man den Rohrzucker nach demselben Verhältniss, das man zur Oxydation des Milchzuckers angewendet hat, mit Salpetersäure oxydiren will, so tritt gleich nach



gehen und ver...
nur muss man viel öfter Sal
Färbung der Flüssigkeit zu
von 1 Pfd. Zucker braucht
zen der oben angegebenen
der Flüssigkeit kommt, w
ganz besonders dem Links
Salpetersäure gebildet word
zucker kaum einmal und
dass man aus der frühern
sigkeit auf das Vorhan
schliessen könnte. Auch
Tagen vollendet; man en
säure auf die früher ange
haupt ganz wie bei der
dem Milchzucker.

Die Ausbeute an We
der, so doch der aus dem
dem Weinstein abgeschie
nen der Traubensäure un
Eintreten einer Krystallh
ganz bedeutende Quantit
ren. Da die Menge ders
wurden sie, nachdem sie
entstandenen Krystalle d

II. 0,325 Grm. gaben 0,347 Grm. Kohlensäure, die entsprechen 0,0946 Grm. Kohlenstoff oder 29,12 p.C.

Ferner 0,1403 Grm. Wasser, die entsprechen 0,01559 Grm. Wasserstoff oder 4,80 p.C.

III. 0,3124 Grm. gaben 0,3296 Grm. Kohlensäure, die entsprechen 0,0899 Grm. Kohlenstoff oder 28,78 p.C.

Ferner 0,1322 Grm. Wasser, die entsprechen 0,01469 Grm. Wasserstoff oder 4,69 p.C.

	I.	II.	III.	Mittel.	Berechnet.
C =	28,56	29,12	28,78	28,82	28,57
H =	4,74	4,80	4,70	4,75	4,76
O =	66,70	66,08	66,52	66,43	66,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Im Platinschiffchen blieb nicht der geringste Rückstand, zum Beweis, dass die verwendeten Krystalle frei von Kali waren. Bei 100° so lange erhitzt, bis mehrere Wägungen nicht mehr differirten, verloren die Krystalle die beiden Aequivalente Wasser. Es liessen 0,345 Grm. der erhaltenen Krystalle 0,307 Grm. zurück, so dass sie demnach 0,038 Grm. oder 11,01 p.C. verloren hatten, nach der Rechnung müssten sie 10,71 p.C. Wasser verlieren.

Ausserdem wurde, um die Identität der erhaltenen Krystalle mit der gewöhnlichen Traubensäure noch genauer festzustellen, das Löslichkeitsverhältniss bestimmt. Die zu einem feinen Pulver zerriebenen Krystalle wurden mehrere Tage bei einer Temperatur von 20 bis 25° C. mit einer zur Lösung unzureichenden Quantität Wasser öfters geschüttelt. Von der so erhaltenen Lösung wurde eine gewogene Quantität im Platintiegel so lange im Wasserbade erhitzt, bis dieselbe bei mehreren Wägungen ein constantes Gewicht behielt.

1,345 Grm der Lösung liessen 0,2155 Grm. Rückstand, der entspricht 0,2414 Grm. krystallisirter Traubensäure. Es löste sich somit die erhaltene Traubensäure in 4,57 Theilen Wasser von 20° C. Da Walchner nach Gmelin's Handbuch*) das Löslichkeitsverhältniss der gewöhnlichen Traubensäure zum Wasser zu 5,7 angegeben hat, so habe ich den Versuch mit der natürlichen Traubensäure wiederholt

*) Gmelin's Handbuch der Chemie. Bd. V, pag. 447.

und dabei die Zahlen 4,73 und 4,95 erhalten, so dass man als Mittel die Zahl 4,84 anzunehmen hätte. Möglicherweise hat Walchner die Bestimmung bei einer niedrigeren Temperatur als die von mir angegebene vorgenommen oder seine Zahl 5,7 giebt nicht die Menge Wasser an, welche einen Theil Traubensäure löst, sondern die Menge Lösung, welche einen Theil derselben enthält. Nach meinen Versuchen ist im Mittel aller drei Versuche in 5,75 Theilen der Lösung ein Theil der Säure enthalten.

Die Mutterlauge von den erhaltenen Krystallen gab im Polarisationsapparat untersucht eine bedeutende Ablenkung nach Rechts, es war somit neben der Traubensäure auch Rechtsweinsäure gebildet, eine Thatsache, die insofern von Interesse ist, als Liebig bei Behandlung des Rohrzuckers mit Salpetersäure die Bildung der Weinsäure nicht beobachtet hat. Das Verhältniss der beiden Säuren zu einander wurde in derselben Weise wie beim Milchzucker und Gummi bestimmt.

Zur Sättigung von 10 C.C. des auf 100 C.C. gebrachten Gemisches wurden 8,8 C.C. ½ Normalnatronlauge gebraucht, die entsprechen 0,66 Grm. Weinsäure. Angewendet wurden zur Trennung die übrigen 90 C.C., die somit entsprechen 5,94 Grm.

Auskrystallisirt waren 2,222 Grm., die entsprechen 1,984 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat. Das Gewicht des abgeschiedenen traubensauren Kalkes betrug 0,819 Grm., die entsprechen 0,4725 Grm. krystallwasserfreiem Traubensäurehydrat. Zur Sättigung von 10 C.C. der auf 100 C.C. gebrachten Rechtsweinsäure wurde verbraucht 4,6 C.C. Normalnatronlauge, die entsprechen 0,345 Grm. Weinsäure, so dass das Quantum der gesammten Weinsäure betrug 3,45 Grm.

Auskrystallisirte Traubensäure	1,984
Traubensäure vom Kalksalz	0,4725
Traubensäure	2,4565
Weinsäure	3,45
	5,9065

		Erhalten in 100		Berechnet auf 100	
.ngewendet	5,94	Weinsäure	58,08	Weinsäure	58,41
:rhalten	5,9065	Traubensäure	41,34	Traubensäure	41,59
Verlust	0,0335	Verlust	0,58		100,00
			100,00		

Vor der Trennung betrug die Ablenkung der Polari-.ionsebene bei einem spec. Gew. von 1,082 und bei einem :halt der Lösung von 17,7 p.C.

2,8° nach Rechts,

›raus sich das Molekularrotationsvermögen berechnet zu

$$= \frac{2,8}{1,082.\ 2.\ 0,177} = 7,3.$$

Nach der Trennung betrug die Ablenkung der Rechts-einsäure bei einem Gehalte von 10,6 p.C. und einem spec. :ew. von 1,044

2,6 nach Rechts,

'oraus das Molekularrotationsvermögen sich ergiebt zu

$$= \frac{2,6}{1,044.\ 2.\ 0,166} = 11,7.$$

Berechnet man danach wie oben das Verhältniss der ·eiden Säuren, so würden in 100 Theilen 60,84 Theile Wein-äure und 39,16 Theile Traubensäure anzunehmen sein.

Bestimmung

durch Polarisation.		durch Wägung.	Mittel.
Weinsäure	60,84	58,41	59,7
Traubensäure	39,16	41,59	40,3
	100,00	100,00	100,00

Versuch mit Linksfruchtzucker.

Wenn nach Dubrunfaut's*) Ansicht Rohrzucker durch rwärmen mit verdünnten Säuren in Rechtstraubenzucker d Linksfruchtzucker zerfällt und des Letzteren Polarisa-nsvermögen so bedeutend ist, dass die Ablenkung nach r Inversion von Rechts nach Links übergeht, so konnte s Auftreten der Traubensäure in den Oxydationsproduc-t des Rohrzuckers in der Weise gedeutet werden, dass s dem Gemenge von rechts- und linksdrehendem Zucker ch die beiden Weinsäuren enstanden wären, die sich nach-r zu Traubensäure vereinigt hätten. Zur Beantwortung

*) *Compt. rend. t. XXIII, 38.*

der Frage, ob der Vorgang wirklich der angedeuteten Art sei, war es nöthig, die beiden Zuckerarten getrennt mit Salpetersäure zu behandeln, möglicher Weise konnte man durch Oxydation von reinem Linksfruchtzucker auch reine Linksweinsäure erhalten.

Zunächst wurde ein Versuch gemacht, den durch Inversion des Rohrzuckers entstehenden Linksfruchtzucker zu isoliren und dazu das von Dubrunfaut angegebene Verfahren angewendet. Es wurde danach Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure so lange erwärmt, bis die Drehung der Polarisationsebene nach Links übergegangen war, darauf der durch Kalkerdehydrat hervorgebrachte Niederschlag von Linksfruchtzuckerkalk vom löslichen Rechtstraubenzuckerkalk abgepresst und durch Schwefelsäure zersetzt. Da eines Theils eine zur Oxydation mit Salpetersäure zu geringe Menge Linksfruchtzucker erhalten wurde und andern Theils dieser Zucker auch nach mehrmaligem Behandeln mit Knochenkohle nicht so weit entfärbt werden konnte, dass man sein Polarisationsvermögen hätte beobachten können, so wurde versucht, durch Kochen des Inulins mit Säuren Linksfrucktzucker zu erhalten, der nach Dubrunfaut mit dem aus Rohrzucker gewonnenen identisch sein soll. Es wurde demnach Inulin durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Linksfruchtzucker übergeführt; der erhaltene Zucker war zwar auch stark braun, liess sich aber durch Knochenkohle so weit entfärben, dass man ihn sehr gut im Polarisationsapparate untersuchen konnte, wo er eine bedeutende Drehung nach Links zeigte. Die erhaltene Lösung wurde dann so weit eingedunstet, dass sie gegen 50 p.C. Zucker enthielt, dessen Menge man am leichtesten auf maassanalytischem Wege mittelst einer titrirten Kupferlösung ermittelt, und darauf mit dem gleichen Gewicht einer Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. erwärmt, so dass annähernd dasselbe Verhältniss von Zucker und Säure wie beim Rohrzucker entstand. Ausser der oft eintretenden Braunfärbung dieser Zuckers, eine Erscheinung, die, wie ich schon oben bemerkt habe, beim Rohrzucker durch Auftreten dieses Zuckers bedingt ist und die man hier nur durch sehr reichlichen und öfteren Zusatz von Sal-

äure vermeiden kann, bietet der Process nichts Neues;
o wurde das bei den anderen Zuckerarten angegebene
hren zur Reindarstellung der betreffenden Säure be-
Beim Eindunsten der reinen Säure war dieselbe zu
ganz trockenen krystallinischen Masse erstarrt, so dass
schon daraus auf die Abwesenheit der Weinsäure hatte
ssen können. Sie zeigte die Reactionen der Trau-
ure, und da im Polarisationsapparate gar keine Ab-
ng beobachtet werden konnte, so war somit nur reine
ensäure gebildet.
Vir begegnen hier der allerdings merkwürdigen und
wisser Hinsicht abnormen Erscheinung, dass wir aus
so stark nach Links drehenden Substanz ein völlig in-
s Product erhalten, bekommen jedoch zugleich darüber
hluss, wodurch das Auftreten der Traubensäure unter
)xydationsproducten des Rohrzuckers bedingt ist, wäh-
die folgenden Versuche zeigen werden, dass die
ng der Rechtsweinsäure von der vorherigen Bildung
Rechtstraubenzucker herzuleiten ist.

Versuch mit Stärke.

'uuächst wurde Stärke der Oxydation mit Salpeter-
unterworfen und dabei dasselbe Verhältniss wie beim
zucker angewendet. Man rührt die Stärke mit dem
en Gewicht Wasser an und setzt das doppelte Ge-
von einer Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. hinzu
rwärmt. Dabei quillt die Stärke zuerst zu einer gleich-
g dicken durchscheinenden Masse auf, wird dann dün-
is die heftige Reaction der Salpetersäure stattfindet,
h man dann eine vollständig klare Flüssigkeit erhält;
äterer Zusatz von Salpetersäure ist kaum mehr nö-
wenigstens stellt sich eine Bräunung der Masse erst
itten oder vierten Tage ein. Ausser der Bildung ei-
eringen Menge einer wachsartigen Masse, die sich auf
berfläche abscheidet, bleibt im übrigen der Process
be wie bei den andern Zuckerarten, so wie man auch
der früher angegebenen Methode die betreffende Säure
s abscheidet. Sie erwies sich als reine Rechtswein-
da eines Theils Gypssolution gar keine Fällung her-

vorbrachte, und anderntheils die beobachtete Ablenkung der Polarisationsebene der der gewöhnlichen Rechtsweinsäure gleichkam.

Die Ablenkung der erhaltenen Säure betrug bei einem spec. Gewicht von 1,076
bei einem Gehalt der Lösung von 17,1 p.C.

4,4 Grad nach Rechts,

woraus sich das Molekularrotationsvermögen berechnet

$$\alpha = \frac{4,4}{1,076.\ 2.\ 0,171} = 11,9$$

das der gewöhnlichen Rechtsweinsäure ist gleichfalls 11,9.

Versuch mit Rechtstraubenzucker.

Da man den Einwand machen könnte, dass die Stärke möglicher Weise schon vor der Umsetzung in Rechtstraubenzucker von der Salpetersäure oxydirt worden sei und man es eben nur mit Stärke und nicht mit Traubenzucker zu thun gehabt hätte, so wurde derselbe Versuch mit reinem krystallisirten Traubenzucker wiederholt. Da die erhaltene Weinsäure auch nach mehrtägigem Stehen mit Gypssolution auch nicht den geringsten Niederschlag absetzte, da ferner die Ablenkung der Polarisationsebene der der gewöhnlichen nahezu gleichkam, so war demnach gleichfalls nur Rechtsweinsäure entstanden.

Es betrug die Ablenkung der Polarisationsebene bei einem Gehalte der Lösung von 22,8 p.C. und einem spec. Gew. von 1,1125

5,9 Grad nach Rechts,

woraus sich das Molekularrotationsvermögen berechnet zu

$$\alpha = \frac{5,9}{0,228.\ 2.\ 1,1125} = 11,6$$

während das der gewöhnlichen Weinsäure 11,9 ist, eine Differenz, die wohl als ein Beobachtungsfehler anzusehen ist.

Nachdem die gemachten Versuche gezeigt haben, dass wir aus den verschiedensten Kohlenhydraten Weinsäure oder Traubensäure erhalten können, wonach man wohl mit einiger Sicherheit die Annahme machen kann, dass sämmtliche eigentliche Kohlenhydrate ein gleiches Product bei der Oxy-

ition mit der Salpetersäure liefern können, würde es nun irauf ankommen, die Frage zu entscheiden, ob die Weinure direct aus dem Zucker gebildet wird oder ob zuichst ein Mittelglied entsteht, aus dem dann durch weitere xydation die Weinsäure gebildet wird. Ist letzteres der ill, so muss Schleimsäure und Zuckersäure, die beide vor r Bildung der Weinsäure entstehen, durch weitere Oxytion mit Salpetersäure in Weinsäure oder Traubensäure ergeführt werden können, was wir auch durch die folgenn Versuche wenigstens zum Theil bestätigt finden.

Versuch mit Schleimsäure.

Die bei der Oxydation des Milchzuckers gewonnene chleimsäure wurde mit dem 4fachen Gewicht einer Saletersäure von 1,2 spec. Gewicht mehrere Tage in schwanem Sieden erhalten. Nachdem die noch nicht zersetzte chleimsäure sich abgesetzt hatte, wurde die klare Flüssigeit abgegossen und der Rückstand immer wieder mit neuen lengen Salpetersäure gekocht. Aus den so erhaltenen lüssigkeiten wurden nach Absättigen mit kohlensaurem latron bis zur schwach sauren Reaction mit essigsaurem lei die betreffenden Säuren als Bleisalze ausgefällt. Nachem der Versuch sechs Wochen lang fortgesetzt war, ohne ass eine bedeutendere Menge der Bleiverbindungen enttanden war, wurde derselbe abgebrochen. Die aus der anzen Quantität des abgeschiedenen sauren Kalisalzes geonnene Säure liess keine Ablenkung der Polarisationsbene erkennen, jedoch war die dazu verwendete Menge u gering, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob die rhaltene Säure reine Traubensäure, deren Bildung nach en erhaltenen Reactionen mit Gypswasser nicht zu bezweiln ist, oder ein Gemeng der Traubensäure und Rechtseinsäure war.

Versuch mit Zuckersäure.

Zur Oxydation der Zuckersäure wurde das saure ckersaure Kali verwendet, das als Nebenproduct von mmtlichen Zuckerarten gewonnen war. Auf eine Unze eses Salzes wurden *vier Unzen* einer Salpetersäure von 1,2



eine Ablenkung der Polarisat...
auch Gypssolution eine Fällung
vorbrachte, so war ein Gemeng
bensäure erhalten, deren Menge

Vor der Trennung wurden
gefüllten Gemisches mit ½ Nor
der 1,1 C.C. gebraucht wurden
Zur Trennung wurden die übr
somit entsprechen 0,7425 Grm

Auskrystallisirt waren 0,1
entsprechen 0,1205 Grm. kryst
hydrat. Die Menge des abges
kes betrug 0,115 Grm., die ent
wasserfreiem Traubensäurehyd
schiedenen Weinsäure waren
lauge, die entsprechen 0,525 (

Auskrystallisirte T
Traubensäure vom

		Erhalten	
Angewendet	0,7425	Weinsäure	
Erhalten	0,7118	Traubensä	
Verlust	0,0307	Verl	

ch der Trennung betrug die Ablenkung
em Gehalte von 4,1 p.C.
em spec. Gewicht von 1,019
1 Grad nach Rechts,
n das Molekularrotationsvermögen sich ergiebt

$$\frac{1}{19.\ 2.\ 0,041} = 12,1.$$

nach berechnet sich das Verhältniss der Weinsäure
aubensäure für 100 Theile wie 71,3 zu 28,7.

Bestimmung

	durch Polarisation.	durch Wägung.	Mittel.
Weinsäure	71,3	73,8	72,6
Traubensäure	28,7	26,2	27,4
	100,0	100,0	100,0

e beiden letzten Versuche bestätigen die Annahme
ebig und Heintz, dass das Auftreten der Wein-
ıd Traubensäure auf die vorherige Bildung von Zucker-
ler Schleimsäure zurückzuführen sei.
ıhrscheinlich bildet sich jedoch zwischen der Zucker-
nd Weinsäure noch ein zweites Mittelglied, indem
ch essigsaures Blei in den durch Oxydation mit Sal-
ıre erhaltenen Flüssigkeiten entstandene Niederschlag
kersaurem, weinsaurem und oxalsaurem Blei noch
isalz einer Säure enthält, die in ihren Reactionen
insäure und Zuckersäure sehr nahe kommt und sich
urch von denselben unterscheidet, dass sie keine
isirbaren Salze giebt; vielleicht ist sie mit der von
t aus den Mutterlaugen von der Zuckersäuredar-
erhaltenen Cassonsäure identisch. Da dieselbe auch
Oxydation der Zuckersäure gebildet wird und an
toff und Wasserstoff reicher als die Weinsäure und
ls die Zuckersäure ist, so könnte man vielleicht die
ıe machen, dass die Zuckersäure und Schleimsäure
r Umsetzung in Weinsäure oder Traubensäure erst
Säure übergehen. Was die zweite Frage anbetrifft,
bei der Oxydation des Milchzuckers durch Salpe-
erzeugte Weinsäure aus der vorhergebildeten Zucker-
ler aus der Schleimsäure ihren Ursprung nimmt, so
ı schon in der Einleitung angegeben, wie Liebig
muthung *ausgesprochen hatte*, dass die Weinsäure

aus der Zuckersäure gebildet werde, während Heintz sich für die Bildung der Weinsäure aus der Schleimsäure entschieden hatte, nachdem er durch Oxydation der Schleimsäure saures weinsaures Kali erhalten haben wollte. Da jedoch nach den von Carlet und mir angestellten Versuchen bei Anwendung von Schleimsäure nur die Bildung von Traubensäure beobachtet werden konnte, so muss die von Heintz gemachte Notiz wohl auf einem Irrthum beruhen, der dadurch veranlasst war, dass einerseits die Menge des aus der Schleimsäure erhaltenen Kalisalzes zu gering war, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob darin Weinsäure neben Traubensäure vorhanden war, und dass man andrerseits damals noch nicht auf die Möglichkeit der Bildung von Traubensäure aufmerksam war.

Da man nun ausserdem aus allen Zuckerarten, die ausschliesslich Zuckersäure und gar keine Schleimsäure bilden und auch aus der Zuckersäure selbst, die in grosser Menge auch aus dem Milchzucker gebildet wird, Weinsäure erhält, so muss die Zuckersäure und nicht die Schleimsäure als das Zwischenglied zwischen dem Milchzucker und der Weinsäure angesehen werden, während die Schleimsäure die Bildung der Traubensäure bedingt.

Zur Erledigung der dritten Frage, ob man in Beziehung auf das Rotationsvermögen wie Carlet meint, einen Schluss aus den erhaltenen Producten auf die angewendeten Substanzen machen könne, halte ich es für zweckmässig, die durch meine Versuche erhaltenen Resultate noch einmal kurz anzuführen.

Es gaben	in 100 Theilen
Milchzucker	55,4 Weins. u. 44,6 Traubens.
Gummi	63,0 Weins. u. 37,0 Traubens.
Rohrzucker	59,7 Weins. u. 40,3 Traubens.
Stärke	nur Weins.
Rechtstraubenzucker	nur Weins.
Linksfruchtzucker	nur Traubens.
Zuckersäure	72,6 Weins. u. 27,4 Traubens.
Schleimsäure	(Weins.?) u. Traubens.

Die gänzliche Abwesenheit der Weinsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus den wenigstens in frisch bereiteter Lösung am be-

ıtendsten nach Rechts drehenden Traubenzucker haben
· somit reine Rechtsweinsäure erhalten, mit der Abnahme
Drehung nach Rechts findet man bei den anderen Zucker-
ən Gemenge von Rechtsweinsäure und Traubensäure,
ıe dass jedoch ein bestimmtes Verhältniss zwischen dem
tationsvermögen der angewendeten Substanz und dem
sseren oder geringeren Auftreten von Traubensäure oder
insäure beobachtet werden könnte, bis wir schliesslich
dem am bedeutendsten nach Links drehenden Zucker
r reine Traubensäure erhalten. Auch aus der Zuckersäure,
en Rotationsvermögen ich, wie auch Carlet angiebt,
er das doppelte so hoch als das der Rechtsweinsäure
ıd, wurde neben der Rechtsweinsäure auch Traubensäure
bildet. Was ferner die Schleimsäure anbetrifft, so giebt
ırlet allerdings an, dass dieselbe optisch inactiv sei
ıd in Folge dessen auch nur die inactive Traubensäure
bildet habe; einestheils kann man jedoch deren Inactivität
gen der geringen Löslichkeit in Wasser noch in Frage
hen und anderntheils wurden von mir die betreffenden
ydationsproducte nur in so geringer Menge erhalten, dass
cht mit Sicherheit zu entscheiden war, ob in der That
ch bloss reine Traubensäure gebildet worden war.

Wir haben somit ausser dem durch Oxydation des
aubenzuckers erhaltenen Resultate, wonach dieser Zucker
erdings seine rechtsdrehende Eigenschaft in seinem Oxy-
tionsproducte beibehält, kein Beispiel, was die von Carlet
machte Hypothese stützen könnte, dass zwischen der
einsäure und Traubensäure einerseits und den verschie-
nen Zuckerarten, aus denen sie gebildet werden, und den
zu gehörigen Zwischengliedern andererseits die Gesetz-
ıssigkeit stattfindet, dass die betreffende optische Eigen-
ıaft sich jedes Mal in den erhaltenen Umsetzungspro-
ten wiederfindet. Im geraden Gegensatz dazu sehen wir
rch die mit Rohrzucker, Rechtstraubenzucker und Links-
chtzucker angestellten Versuche zur Thatsache werden,
s der so bedeutend nach Links drehende Linksfrucht-
ker durch Oxydation mit Salpetersäure in die inactive
ubensäure, der Rechtstraubenzucker in Weinsäure über-
ıt, so *dass man aus dem Auftreten* der Traubensäure

eher einen Rückschluss auf die vorherige Bildung von Linksfruchtzucker machen könnte.

Es erklärt sich dann das Auftreten eines Gemisches von Weinsäure und Traubensäure bei der Oxydation des Milchzuckers und Gummis in der Weise, dass beide, wie Dubrunfaut beim Rohrzucker annimmt, durch die Salpetersäure zunächst eine Spaltung erleiden, wo dann der entstandene Rechtstraubenzucker die Bildung der Traubensäure bedingt. Da nun Milchzucker und Gummi nach der Behandlung mit verdünnten Säuren eine Drehung nach Rechts zeigen, so würde das Auftreten eines Plus von Weinsäure aus dem in grösserer Menge entstandenen Rechtstraubenzucker herzuleiten sein, wenn nicht bei Anwendung von Rohrzucker, der nach der Inversion durch Säuren eine Drehung nach Links zeigt, ebenfalls ein Plus von Weinsäure erhalten würde, eine Erscheinung, die einfach darin ihren Grund hat, dass der Rechtstraubenzucker, wie wir bei den einzelnen Versuchen gesehen haben, bei weitem leichter von der Salpetersäure angegriffen wird, als der Linksfruchtzucker.

Versucht man die von mir erhaltenen Resultate mit der Carlet'schen Hypothese in Einklang zu bringen, so könnte man vielleicht die Bildung der Weinsäure und Traubensäure aus dem Milchzucker und Gummi so erklären, dass beide zunächst durch die Salpetersäure in einen rechts- und einen linksdrehenden Zucker gespalten würden, und dass dann die Weinsäure aus dem rechtsdrehenden, die Traubensäure aus dem Gemisch von rechts- und linksdrehenden Zucker gebildet wäre.

Schwieriger würde die Bildung der Weinsäure und Traubensäure aus dem Rohrzucker zu erklären sein, weil derselbe nach der Einwirkung von verdünnten Säuren eine Drehung nach Links zeigt, so dass man nach Carlet's Theorie daraus ein Gemenge von Linksweinsäure und Traubensäure hätte erhalten müssen. Vielleicht liesse sich diese Anomalie in der Weise deuten, dass zunächst der in Folge der Spaltung durch Säuren entstandene Rechtstraubenzucker von der Salpetersäure zu Rechtsweinsäure umgesetzt würde, und darauf der Linksfruchtzucker mit dem noch übrigen Rechtstraubenzucker die Bildung von Traubensäure veranlasste.

Wollte man auch noch die Bildung der Traubensäure aus dem Linksfruchtzucker in ähnlicher Weise erklären, so würde man die allerdings gewagte Annahme machen müssen, dass sich der so bedeutend nach Links drehende Linksfruchtzucker noch einmal erst wieder in einen rechts- und linksdrehenden Zucker spalten liesse.

Wenn man demnach in Erwägung zieht, welche Schwierigkeit es macht, die von mir erhaltenen Resultate mit der von Carlet aufgestellten Theorie, dass die optischen Eigenschaften der einzelnen Zuckerarten auch in deren Umsetzungsproducten wieder auftreten müssten, in Einklang zu bringen, so wird man nicht umhin können, jenes Gesetz als nicht existirend zu betrachten. Im Gegentheil glaube ich vielmehr die Annahme machen zu müssen, dass der linksdrehende Linksfruchtzucker die Bildung der Traubensäure, der rechtsdrehende Traubenzucker die Bildung der Rechtsweinsäure bedinge, eine Annahme, die auch in Bezug auf die Bildung der Traubensäure aus dem Dulcit und Mannit eine gewisse Geltung dadurch erhält, dass Berthelot*) bei der Gährung des Mannits mit thierischen Testikeln die Bildung eines Zuckers beobachtete, der die Polarisationsebene nach Links ablenkte.

Bevor ich diese Arbeit schliesse, glaube ich noch darauf aufmerksam machen zu dürfen, wie durch die von mir mit dem Rohrzucker, Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker angestellten Versuche vielleicht die von Dubrunfaut gemachte Hypothese der Spaltung des Rohrzuckers durch Säuren an Wahrscheinlichkeit gewinnt, insofern man aus dem Rohrzucker die beiden Säuren, die Traubensäure und Weinsäure gemengt erhält, die man einzeln durch Behandlung der Spaltungsproducte für sich allein darstellen kann.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, dem Herrn Prof. Dr. Heintz für die mannichfachen Rathschläge, die derselbe mir im Verlauf der Arbeit gegeben hat, hiermit meinen Dank auszusprechen.

Halle a. d. S. im November 1862.

---

*) *Compt. t. XLIV, p 1002.* Dies. Journ. LXXI, 507.

XXXIX.

Ueber die Aposorbinsäure und Mesoweinsäure, zwei neue Säuren.

Die Entstehung der Weinsäure durch Oxydation des Milchzuckers, sowie die der Traubensäure aus Dulcin liess hoffen, dass man durch Oxydation des Sorbins, welches die Polarisationsebene nach Links dreht, mit Salpetersäure direct die linke Weinsäure werde erhalten können.

Dessaignes (*Compt. rend. t. LV, p.* 769) hat diese Reaction studirt und es ist ihm bei Befolgung des Liebig'schen Verfahrens gelungen, zwei Säuren unter den Oxydationsproducten aufzufinden. Die eine war gewöhnliche Traubensäure, charakterisirt durch Form und Zusammensetzung ihres Kalksalzes, und die andere rechte Weinsäure, welche mit gleichen Theilen gewöhnlicher Säure gemischt keine Traubensäure bildet, und auch, wie Chautard gefunden hat, nach Rechts dreht.

Die Darstellung der neuen Säuren ist umständlich und schwierig; man behandelt den möglichst von zweifach-traubensaurem und weinsaurem Ammoniak befreiten sauren Syrup nach einander mit essigsaurem Kalk und essigsaurem Bleioxyd. Die besonders im Bleiniederschlage enthaltene Säure nennt der Verf. *Aposorbinsäure.* Sie krystallisirt in verworrenen Blättern, man beobachtet selten einzelne dünne spitze Rhomboëder. 100 Th. Säure erfordern bei 15° 163 Th. Wasser zur Lösung. Die Säure verwittert nicht in der Leere, verändert bei 100° ihr Gewicht nicht, schmilzt unter Wasserverlust bei 110° und siedet bei 170°, indem sie sich färbt; bei 200° hinterlässt sie eine blasige schwarze Masse. Die überdestillirte Masse ist schwach sauer und enthält keine Brenztraubensäure. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure gab folgende Zahlen bei der Analyse:

	I.	II.	Berechnet.	
C	32,92	33,10	C_{10}	33,33
H	4,30	4,65	H_{16}	4,44
O	—	—	O_{14}	62,22
				100,00

Zu Analyse II. wurde eine reinere Substanz als in I. verwendet.

Das Silbersalz ist nicht krystallisirbar, über Schwefelsäure getrocknet gab es folgende Resultate:

C	15,19	—	—	C_{10}	15,23
H	1,63	—	—	H_{12}	1,52
Ag	—	54,54	54,75	Ag_2	54,82
O	—	—	—	O_{14}	62,22
					100,00

Das krystallisirte Kalksalz enthält 19,77 p.C. Kalk, entsprechend der Formel $C_{10}H_{12}Ca_2O_{14}, H_{16}O_8$.

Das Bleisalz ist basisch und nicht krystallisirbar, es enthält 67,54 p.C. Blei, entsprechend $C_{10}H_{12}Pb_2O_{14}, 2.PbO$.

Die Aposorbinsäure giebt zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt keinen krystallinischen Niederschlag. Das zweifach-aposorbinsaure Ammoniak bildet seideglänzende wenig lösliche Büschel und wird nicht gefällt durch essigsaures Bleioxyd oder salpetersaures Quecksilberoxyd. Andererseits ist die Aposorbinsäure aber der Weinsäure sehr ähnlich, besonders durch die Reaction mit Chlorcalcium und die Löslichkeit des Kalksalzes in Ammoniak und Kali.

Die zweite aus dem Niederschlage mit essigsaurem Kalk dargestellte Säure erhielt der Verf. auch durch sehr anhaltende Einwirkung (wenigstens 400 Stunden) von kochender Salzsäure auf Weinsäure und Traubensäure. Bei Gewinnung aus Weinsäure wurde die Salzsäure im Wasserbade weggetrieben, dann durch Krystallisation die unveränderte Weinsäure und ein wenig Traubensäure entfernt und nun mit Ammoniak gesättigt. Das reichlich entstehende zweifach-weinsaure Ammoniak wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit concentrirt; sie giebt nun prachtvolle Krystalle des sauren Ammoniaksalzes der neuen Säure. Bei Gewinnung der neuen Säure aus Traubensäure liess der Verf. die unveränderte Traubensäure auskrystallisiren, vertrieb die Salzsäure im Wasserbade, sättigte zur Hälfte mit Ammoniak und fällte nun mit essigsaurem Kalk.

Die neue Säure, welche der Verf. *Mesoweinsäure* nennt bildet über einander gelagerte rechtwinklige Platten oder unregelmässig gruppirte Prismen, selten isolirte Prismen

mit einer trichterförmigen Vertiefung auf einer ihrer Flächen. Sie ist sehr löslich; 100 Th. Säure lösen sich bei 15° in 80 Th. Wasser. In der Leere verwittert sie unter Wasserverlust sehr langsam und nimmt an der Luft rasch ihr ursprüngliches Gewicht wieder an. Bei 100° wird sie vollkommen wasserfrei, indem 11 p.C. Wasser entweichen. In wenig Wasser gelöst und rasch zum Krystallisiren gebracht bildet sie grosse kein Krystallwasser enthaltende der Weinsäure ähnliche Krystalle, welche beim Wiederauflösen mit der Zeit wasserhaltige Säure geben. Mit dieser letzteren erhielt der Verf. folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
C	28,20	28,22	28,31	C_8	28,57
H	4,90	4,76	4,94	H_{16}	4,76
				O_{14}	66,67
					100,00

Die Mesoweinsäure hat also die Zusammensetzung der Traubensäure. Sie schmilzt bei 140°, giebt bei 150° etwas Gas ab und färbt sich; es destillirt alsdann eine saure Flüssigkeit, in welcher der Verf. Brenztraubensäure mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd nachweisen konnte. Die neue Säure ist der Weinsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch eine wichtige Eigenschaft von derselben. Sie giebt in concentrirter Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak und essigsaurem Kali keinen krystallinischen Niederschlag und fällt schwefelsauren Kalk nicht; ihr Kalksalz in Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak gesättigt giebt aber einen Niederschlag, der durch Schütteln sich nicht wieder löst. Dieses Kalksalz verhält sich gegen Kali wie das weinsaure Salz. Der Verf. hat das Silber-, Blei- und Kalksalz analysirt, welche alle drei sehr schön krystallisiren.

Das Silbersalz verliert bei 100° 4,59 Wasser und enthält 56,52; 56,45 und 56,39 p.C. Ag, entsprechend $C_8H_8Ag_2O_{12}, H_4O_2$. Die Formel des Bleisalzes ist $C_8H_8Pb_2O_{12}, H_4O_2$ und die des Kalksalzes $C_8H_8Ca_2O_{12}, H_{16}O_8$.

Schliesslich erwähnt der Verf., dass er in der Mutterlauge vom zweifach-mesoweinsauren Ammoniak (aus Weinsäure dargestellt) brenzweinsaures Ammoniak fand, und

dass die Weinsäure langsam mit Salzsäure erhitzt, sich zum Theil umwandelt in Traubensäure, Brenzweinsäure und Mesoweinsäure.

XL.

Ditartrin- und Disuccinsäure.

Die Untersuchungen von Lourenço, Würtz und Friedel haben gezeigt, dass sich mehrere Aeq. eines Radicals verbinden können, um ein einziges wasserhaltiges, basisches oder saures Molekül zu bilden. Man hat diese Verbindungen durch directe Vereinigung oder durch doppelte Zersetzung dargestellt.

H. Schiff (*Compt. rend. t. LIV, p.* 1075) ist es gelungen, diese Verbindungen auch durch Deshydratation der wasserhaltigen Säuren darzustellen und er hat dabei gleichzeitig zwei neue Säuren, die *Ditartrin-* und die *Disuccinsäure* erhalten.

Wenn man Weinsäure während einiger Stunden im Schmelzen erhält, so verliert sie $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ohne geringste Färbung und bildet sich in eine Säure um, welche 2 Aeq. des Weinsäureradicals in einem einzigen Molekül enthält. Diese Säure ist zu vergleichen mit den Verbindungen der von Würtz und Friedel erhaltenen Dilactinsäure und mit einigen bekannten anormalen Verbindungen der unorganischen Chemie.

$$\left.\begin{matrix}CrO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}CrO_2\\CrO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \left.\begin{matrix}SO_2\\CrO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$$

Chromsäure. Dichromsäure. Chromschwefelsäure.

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}SO_2\\SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$$

Schwefelsäure.

$\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Milchsäure.

$\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\C_3H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ Dilactinsäure.

$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Bernsteinsäure.

$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ Disuccinsäure.

$\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ Lactosuccinsäure.

$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Weinsäure.

$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\C_4H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ Ditartrinsäure.

Es gelang dem Verf. auch Salze der Ditartrinsäure und selbst den Aether derselben durch Verbindung weinsaurer Salze mit wasserfreier Weinsäure darzustellen. Wenn man 1 Aeq. der letzteren zu 1 Aeq. geschmolzener Weinsäure setzt, erhält man eine sehr zerfliessliche Masse, welche sich ganz wie das Product anhaltender Schmelzung der Weinsäure verhält.

Die Ditartrinsäure ist nicht krystallisirbar, bildet in Wasser sehr lösliche Salze, selbst mit Kupfer, Silber und Aethyl. Die Salze werden durch Alkohol in Form eines Syrups oder voluminöser durch Schütteln sich zusammenballender Flocken gefällt und trocknen zu einer hornartigen Masse ein, die an der Luft unveränderlich ist. Die Analysen der Salze von Säure der verschiedensten Bereitung führten zu der Formel $C_8H_{10}O_{11}$.

Die Bernsteinsäure geht, indem sie durch Sublimation ½ Mol. Wasser verliert, in Disuccinsäure über:

$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Bernsteinsäure. $\quad 2.\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$ Disuccinsäure.

Diese Formeln zeigen zugleich Beziehungen, welche man ohne Zweifel bei vielen anderen polyatomischen Verbindungen finden wird, wenn sie dem Einfluss mässiger Wärme unterworfen werden.

Fremy, sowie später Laurent und Gerhardt haben gezeigt, dass die Weinsäure bei ungefähr 150° schmilzt und eine Veränderung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften erleidet. Es entstehen nach Fremy: Tartralsäure $C_4H_4O_5 + \frac{1}{2}.H_2O$ und Tartrelsäure $C_4H_4O_5$

H_2O, welche sich von der Weinsäure $C_4H_4O_5 + H_2O$ durch Bruchtheilmoleküle von Wasser unterscheiden. Laurent und Gerhardt haben diese Resultate nicht ıtigt; nach ihnen und Erdmann kommt die Säure Schmelzen und kann darin erhalten werden, ohne ser zu verlieren; aber die Metaweinsäure, welche auf ıe Weise entsteht und ganz dieselbe Zusammensetzung die Weinsäure hat, unterscheidet sich in allen ihren ›nschaften von derselben. Die Versuche des Vrf. begen diese Thatsache, es gelang ihm aber nicht, die einsauren Verbindungen Laurent's und Gerhardt's ›rhalten, welche isomer mit den sauren weinsauren Salsein müssen.

Nach ihren Eigenschaften ist die Ditartrinsäure idenı mit der Isoweinsäure und diese letztere gemischt mit aweinsäure bildet ohne Zweifel die Tartralsäure Fremy's.

XLI.

Ueber eine dem Bibrombutylenbromür isomere Verbindung und über bromirte Derivate des Butylenbromürs.

Wenn man Amylalkoholdampf durch rothglühende Poranröhren leitet, entstehen bekanntlich mehrere Kohlenserstoffe, unter welchen Reynolds Aethylen und Proen, Würtz Butylen und Caventou ein wenig Acetynachgewiesen haben.

Diese Kohlenwasserstoffe können leicht in Bromüre gewandelt werden, wenn man sie durch eine Schicht m streichen lässt; während ihrer Bildung entsteht auch krystallisirtes und in den flüssigen Bromüren sehr lösıes Bromür, das 4 Aeq. Brom enthält und nach Caıtou (*Compt. rend. t. LVI, p.* 646) als ein Substitutionsduct von Butylenbromür zu betrachten ist. Es kann folgende Weise isolirt werden.

Man unterwirft die Bromüre der fractionirten Destillation, wobei zuerst Aethylenbromür, dann Propylenbromür übergeht; wenn die Temperatur auf 150—155° gestiegen ist und reichlichere Entwickelung von Bromwasserstoff beginnt, unterbricht man die Destillation. Es bleibt alsdann in der Retorte eine schwarze, dicke, die Augen stark reizende Flüssigkeit (A), aus der sich beim Erkalten ein schwarzes kohliges Magma abscheidet. Man filtrirt die überstehende Flüssigkeit durch Leinen ab und behandelt mit 30gräd. kochendem Alkohol. Die filtrirte kochende Flüssigkeit lässt beim Erkalten eine grosse Menge Krystalle fallen, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss werden.

Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, sehr löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Ihre Form konnte wegen ihrer ausserordentlichen Feinheit nicht genau bestimmt werden, sie bilden unter dem Mikroskop beobachtet lange Nadeln oder federartige Büschel. In einer Retorte erhitzt sublimiren sie bei langsam gesteigerter Temperatur theilweise; bei 110° beginnen sie zu schmelzen; zwischen 114 und 115° ist alles vollständig flüssig und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Erhitzt man aber weiter, so zersetzt sich bei 135—140° die Masse unter Schwärzung und Entwickelung grosser Mengen Bromwasserstoff; gegen 190° beginnt die Flüssigkeit zu sieden und bei 235—240° destillirt eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht fest wird und in der Retorte bleibt viel kohliger Rückstand.

Die bei 100° getrockneten Krystalle haben die Zusammensetzung $\text{C}_4H_6Br_4$. Alkoholische Kalilösung entzieht den Krystallen $\frac{1}{4}$ des Broms und es bleibt eine bromirte Verbindung unbestimmter Natur in Lösung.

Essigsaures Kali entfernt gleichfalls nicht alles Brom aus den Krystallen, es bleibt eine Brom enthaltende Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, deren Analyse aber zu keiner Formel führte. Ausser Bromkalium ist in derselben ein graues in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver enthalten, dessen Analyse zur Formel des flüssigen Bibrombutylens führte, weshalb Caventou

ınimmt, dass es eine isomere Modification des letzteren i. Regnault hat schon eine ähnliche Modification von ichloräthylen und Sawitsch von Bibromäthylen beob-:htet.

Da sich aus diesen Reactionen keine Bestätigung für ie Formel $C_4H_6Br_4$ ergiebt, hat der Verf. den neuen Kör-er mit anderen analogen Bromüren, speciell mit Bibrom-utylenbromür vergleichen.

Das zu den Versuchen dienende Butylenbromür war ıach dem zu Anfang dieser Notiz angeführten Verfahren ›ereitet, indem man die schwarze Flüssigkeit A der fractio-airten Destillation unterwarf. Das Brombutylen geht zwi-schen 155 und 168° unter Entwickeluug von viel Brom-wasserstoff über. Zur Darstellung der bromirten Derivate les letzteren wurde das Verfahren angewendet, welches Regnault bei Untersuchung der holländischen Flüssigkeit ›enutzte. Es wurde erhalten:

1) Bromirtes Butylen, C_4H_7Br; farblose zwischen 82 und 92° übergehende Flüssigkeit.

2) Einfachbromirtes Butylenbromür, C_4H_7Br, Br_2; schwere lige Flüssigkeit, welche zwischen 208 und 215° destillirt and sich dabei theilweise in Bromwasserstoff und Kohle ersetzt.

3) Zweifach gebromtes Butylen, $C_4H_6Br_2$, farblose, be-wegliche ohne Veränderung bei 140—150° destillirende Flüssigkeit.

4) Zweifach gebromtes Butylenbromür, $C_4H_6Br_2, Br_2$; weisser, fester, krystallisirter Körper, an der Luft unver-änderlich, in gewöhnlicher Temperatur an der Luft selbst ach langer Zeit wie es scheint nicht wesentlich flüchtig; öslich in Aether und warmen Alkohol und daraus beim Erkalten krystallisirend. Die Krystalle erscheinen farn-krautartig oder wie Salmiakdendriten. In einer Röhre er-hitzt verflüchtigt sich die Verbindung gegen 120°, schwärzt ich mit steigender Temperatur und beginnt sich bei 200° u zersetzen, ohne zum Schmelzen gekommen zu sein.

XLII.
Ueber die Bildung einiger Kohlenwasserstoffe.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LVI, p. 354.)

Ich habe vor einiger Zeit (dies. Journ. LXXXVII, 54) gezeigt, dass bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen, unter welchen einer C_5H_{10} Siedepunkt und Dichte des Amylendampfes besitzt. Er entsteht durch eine regelmässige Synthese in Folge der Verbindung des Aethyls aus dem Zinkäthyl mit dem Allyl aus dem Jodallyl: $C_2H_5 + C_3H_5 = C_5H_{10}$.

Ausser diesem Kohlenstoff entstehen aber noch folgende bei dieser Reaction:

$$C_2H_4,\ C_3H_6,\ C_5H_{10},\ C_5H_{12},\ C_6H_{10},\ C_{10}H_{20}.$$

Die beiden ersten sind Aethylen und Propylen, ich habe sie als Bromüre analysirt. Sie sind von anderen durch Brom nicht absorbirbaren Gasen begleitet, welche wahrscheinlich aus Aethyl und Aethylhydrür gebildet sind. Das Aethylen und Propylen sind das Product einer reciproken Reaction der Aethyl- und Allylgruppe:

$$C_2H_5 + C_3H_5 = C_2H_4 + C_3H_6.$$

Der Kohlenwasserstoff C_5H_{12} besitzt Siedepunkt und Zusammensetzung des Amylhydrürs; ich habe ihn getrennt und analysirt.

Der Kohlenwasserstoff C_6H_{10} ist das Allyl $\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}$ Berthelot's. Es siedet bei 59° und zeigt die charakteristische Eigenschaft, mit Brom ein festes Tetrabromür $C_6H_{10}Br_4$ zu bilden.

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ konnte durch fractionirte Destillation der weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffe getrennt werden. Seine Dampfdichte ist 4,80; berechnet für

mylen 4,847. Er geht bei 160° über, besitzt wie das
ıylen die Eigenschaft, sich energisch mit Brom zu ver-
len, und ist genau durch Condensation von 2 Aeq. C_5H_{10}
ildet.

Ausser diesen Carbüren entstehen aber bei der erwähn-
Reaction noch andere erst über 200° siedende Kohlen-
sserstoffe, welche weniger H enthalten als die Formel
H_{2n} erfordert. Die Bildung dieser erklärt diejenige des
rbürs C_5H_{12}, welches reicher an H ist als die mittleren
büre C_2H_{2n}. Der Hauptgegenstand dieser neuen Arbeit
r aber die Vergleichung der Eigenschaften des Carbürs
H_{10}, das durch Wirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl ent-
ht mit den Eigenschaften des Amylens, welches sich bei
ıwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol bildet.

1) Der Kohlenwasserstoff C_5H_{10} besitzt, wie das Amylen,
Eigenschaft, sich mit Brom zu verbinden zu $C_5H_{10}Br_2$,
lches bei 180° siedet. Der Kohlenwasserstoff C_5H_{12},
lcher sich nicht mit Brom verbindet, gemischt mit C_5H_{10},
ınte durch Destillation von der bromirten Flüssigkeit
rennt werden. Es siedet bei 28° wie das Amylhydrür.
n weiss, dass das Amylen durch Einwirkung von Chlor-
k auf Amylalkohol entstanden, immer mit Amylhydrür
nischt ist.

2) Das Bromür $C_5H_{10}Br_2$ wurde in Amylglykol, $C_5H_{12}O_2$,
gewandelt und dieses analysirt.

3) Eine andere Portion dieses Bromürs spaltete sich,
alkoholischer Kalilösung behandelt, in Bromwasserstoff-
re und bromirtes Amylen C_5H_9Br.

4) C_5H_{10} verbindet sich mit Jodwasserstoff zu C_5H_{10},HJ,
ches analysirt wurde. Diese Jodverbindung siedet einige
ıd höher als Jodwasserstoffamylen, sie enthielt aber einige
ıren eines weniger flüchtigen Jodürs, von welchem sie
ch Destillation getrennt werden konnte, und welche den
depunkt erhöht haben mag. Wie das Jodwasserstoff-
ıylen, so reagirt auch die Verbindung C_5H_{10},HJ bei ge-
ınlicher Temperatur auf essigsaures Silberoxyd unter
lung von Jodsilber und Regeneration eines grossen
eiles des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs.

Man sieht, dass der Kohlenwasserstoff $\mathrm{C_5H_{10}}$ alle Eigenschaften des Amylens besitzt. Wie dieses kann er im Entstehungsmomente sein Molekül spalten, um den Kohlenstoff $\mathrm{C_{10}H_{20}}$ zu bilden. Ich habe ihn desshalb schon in der ersten Abhandlung mit dem Namen *Amylen* bezeichnet.

Indessen scheint mir die schon a. a. O. berührte Frage der Isomerie dieses Kohlenwasserstoffs mit Amylen durch meine Versuche noch nicht definitiv entschieden zu sein, denn es kann so feine Isomerien geben, dass es unmöglich ist, sie durch Versuche angegebener Art aufzufinden.

Die Theorie sieht solche Isomerien voraus, und ich habe selbst kürzlich gezeigt, dass ein Kohlenwasserstoff $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_4H_7}\\ \mathrm{C\,H_3}\end{matrix}\right\}$ isomer sein kann mit dem Kohlenwasserstoff $\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right.$, der durch Wirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl entsteht.

Diese Formeln erklären die Art der Bildung solcher Kohlenwasserstoffe, um die es sich handelt und als typische betrachtet entscheiden sie vorläufig nichts über deren Constitution. Es kann in der That der Fall sein, dass diese zwei Kohlenwasserstoffe identisch sind, denn im Augenblick der Vereinigung der zwei Gruppen kann eine Molekularbewegung stattfinden, welche die Constitution fixirt und welche durch die typische Formel nicht ausgedrückt werden kann. Die zwei Formeln, um die es sich handelt, können aber auch eine unregelmässige Vertheilung der Wasserstoffatome zwischen den Kohlenstoffatomen des Kohlenwasserstoffs $\mathrm{C_5H_{10}}$ angeben.

Die einfachste Hypothese über die Constitution des Amylens ist die anzunehmen, dass jedes Kohlenstoffatom, umgeben von den leichteren Wasserstoffatomen wie von Trabanten, verbunden ist mit 2 dieser Wasserstoffatome. Diese Hypothese wird durch die Formel ausgedrückt:

$$\begin{matrix}\mathrm{CH_2}\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{CH_2}.\end{matrix}$$

XLIII.
eber die katalytische Wirksamkeit organischer Materien und deren Verbreitung in der Pflanzen- und Thierwelt.

Von

C. F. Schönbein.

Sicherlich gehören sämmtliche Erscheinungen, welche erzelius mit dem Namen „katalytische Wirkungen" beichnete, immer noch zu den unverstandenen Thatsachen er Chemie, und vor allen diejenigen, welche sich auf oranische Materien beziehen, wie z. B. das Zerfallen des raubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure unter dem erührungseinflusse der Hefe, und die Bildung der gleichen uckerart aus Stärke und Wasser unter der Mitwirkung er Diastase.

Da ich der Ansicht bin, dass diese Gattung von Erheinungen ein hohes theoretisches Interesse besitze und n die Entdeckung ihrer nächsten Ursache ein namhafter 'ortschritt der wissenschaftlichen Chemie sich knüpfen rerde, so habe ich mich im Laufe der letzten Jahre vielich mit denselben beschäftigt und namentlich die durch as Platin bewerkstelligte Umsetzung des Wasserstoffsuperxydes in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas, wie auch e unter dem Einflusse des gleichen Metalls eingeleitete ldung des Wassers aus gewöhnlichem Sauerstoff und asserstoff zum Gegenstande meiner Untersuchungen geacht, von der Ansicht geleitet, dass diese Vorgänge gleichen die Urbilder aller katalytischen Erscheinungen seien d daher deren Verständniss auch zu demjenigen aller rigen führen werde.

Was nun die erwähnte Umsetzung des Wasserstoffperoxyds betrifft, so suche ich die nächste Ursache hiern bekanntlich in dem Vermögen des Platins, das mit ihm Berührung tretende $\ominus$ des $HO+\ominus$ in $\ominus$ umzukehren, id in der Fähigkeit dieses $\ominus$ mit dem $\oplus$ des ausserhalb

der Metallberührung liegenden Wasserstoffsuperoxyds zu O sich auszugleichen, welches als solches mit HO nicht chemisch verbunden bleiben kann.

Zum besseren Verständniss der nachstehenden Angaben muss ich zuvörderst einen der thatsächlichen Gründe, welche mich zu dieser Annahme bestimmt haben, hier in Erinnerung bringen, nämlich das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zur Guajaktinctur unter der Mitwirkung des Platins. Bekanntlich verhält sich diese Harzlösung zum ozonisirten Sauerstoff (Θ) genau wie der Stärkekleister zum Jod: dieselbe wird nicht nur von freiem, sondern auch gebundenem Ozon ($PbO + \Theta$ u. s. w.) tief gebläut, während das an Wasser gebundene Antozon (Θ) ohne alle Wirkung auf die besagte Tinctur ist. Führt man aber in die HO_2-haltige Harzlösung nur kleine Mengen Platinmohr ein, so färbt sich das Gemisch unverweilt tief blau, gerade so wie die Tinctur für sich allein durch das Bleisuperoxyd oder irgend ein anderes Ozonid gebläut wird, welche Thatsache nach meinem Dafürhalten allein schon beweist, dass unter dem Einflusse des Platins das Θ des Wasserstoffsuperoxyds die chemische Wirksamkeit des Ozons erlange, d. h. nach meiner Sprachweise in Θ umgekehrt werde.

Wie sich nun das Platin verhält, so auch die übrigen edlen Metalle, z. B. das Quecksilber, Gold, Silber, Osmium u. s. w., welche alle die HO_2-haltige Guajaktinctur rasch bläuen; von den gleichen Metallen wissen wir aber auch, dass sie ähnlich dem Platin das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen, ohne dabei selbst oxydirt zu werden. Hieraus erhellt, dass das Vermögen dieser Körper, HO_2 zu katalysiren, mit ihrer Fähigkeit, die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen, so innig verknüpft sei, um aus dem Einen auf das Andere schliessen und annehmen zu dürfen, dass die beiden Wirkungen von der gleichen Ursache hervorgebracht werden. Es ist desshalb auch die HO_2-haltige Guajaklösung ein äusserst werthvolles Untersuchungsmittel, wenn es sich darum handelt, in bequemer Weise Stoffe aufzufinden, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen und aus den nachstehenden Angaben wird man ersehen, dass die Anwendung dieses Mittels mich zur Entdeckung

ner grossen Anzahl derartiger Materien in der Pflanzen-
ıd Thierwelt geführt hat. Für diejenigen, welche an sol-
ıen Untersuchungen ein Interesse nehmen, sei noch be-
erkt, dass ich mich immer einer frisch bereiteten Guajak-
nctur bediene, die etwa 1 p.C. Harz und ebenfalls nur
enig Wasserstoffsuperoxyd enthält.

Verbreitung katalytisch wirkender Materien in der Pflanzenwelt.

Kleber. HO_2-haltige Guajaktinctur mit wenig Weizen-
ehl zusammen gerührt, färbt sich bald tiefblau, und das
eiche Mehl in blosses Wasserstoffsuperoxyd eingeführt,
rursacht eine ziemlich lebhafte Entwickelung gewöhn-
hen Sauerstoffgases. Da die reine Stärke weder die eine
ch die andere dieser Wirkungen hervorzubringen ver-
ag, so liesse sich schon hieraus vermuthen, dass dieselben
n dem im Mehl enthaltenen Kleber herrühren könnten.
im Zusammenbringen frischen oder alten und von Stärke
llig befreiten Klebers mit Wasserstoffsuperoxyd treten
der That an jenem bald so viel Luftbläschen auf, dass
ihn in die Höhe heben, und fängt man das hierbei
h entbindende Gas auf, so verhält es sich bei näherer
ıtersuchung als gewöhnlicher Sauerstoff. Kaum ist nöthig
ch ausdrücklich zu bemerken, dass HO_2-haltige Guajak-
ıctur, mit frischem Kleber zusammengerührt, sich bläue.

Diastase. Geschrotetes Gerstenmalz bläut die HO_2-
ltige Harzlösung ziemlich rasch und tief, wie es auch
ter sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgas das Wasser-
ffsuperoxyd zerlegt. Filtrirter wässriger Malzauszug
ei gewöhnlicher Temperatur erhalten) vermag ebenfalls
e HO_2-haltige Tinctur sofort zu bläuen und aus HO_2 eine
ch bemerkliche Menge Sauerstoffgas zu entwickeln.
it verhältnissmässig viel Wasserstoffsuperoxyd vermischt
ibt sich der besagte Auszug unter Ausscheidung kleiner
engen einer weisslichen fein zertheilten Materie, welche
wohl die HO_2-haltige Harzlösung zu bläuen, als auch HO_2
katalysiren vermag. Das erwähnte Gemisch einige
unden lang sich selbst überlassen und dann filtrirt, liefert

eine Flüssigkeit, welche die HO_2-haltige Tinctur nicht mehr bläut und eben so wenig aus HO_2 Sauerstoff entbindet, während der reine Malzauszug bei gewöhnlicher Temperatur diese Fähigkeit beibehält, selbst nachdem er sauer geworden, sie aber in der Siedhitze des Wassers augenblicklich einbüsst.

Da weder das Dextrin noch der Traubenzucker (lösliche Bestandtheile des Malzes) die erwähnten Wirkungen hervorbringen, so steht zu vermuthen, dass an denselben diejenige im Malz enthaltene Materie Theil habe, welche man Diastase genannt hat. Weiter unten wird man jedoch sehen, dass in jeder auch nicht gekeimten Getreideart eine in Wasser lösliche Materie enthalten ist, welche katalysirend auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirkt und die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermag.

Emulsin. Geschälte süsse Mandeln mit Wasser zu einem Brei angerieben, färben die darüber gegossene HO_2-haltige Harzlösung in kurzer Zeit tief blau, wie auch der gleiche Brei, mit Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht, eine noch ziemlich lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas verursacht. Beim Erhitzen der zerstossenen Mandeln mit Wasser auf 100° verlieren sie die erwähnte Wirksamkeit sofort und für immer, welche Thatsachen vermuthen lassen, dass es das Emulsin sei, welches die besagten Wirkungen verursache.

Myrosin. Wasser, erst mit schwarzem Senf zusammengerieben und dann filtrirt, liefert eine Flüssigkeit, welche die HO_2-haltige Guajaktinctur rasch und auf das Tiefste bläut, und übergiesst man den zerriebenen Senf mit Wasserstoffsuperoxyd, so tritt sofort eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas ein, welche Wirkung aber auch schon die ganzen Samenkörner hervorbringen, wie aus den zahlreichen Gasbläschen abzunehmen ist, die man bald vom Senf aufsteigen sieht.

Beim Vermischen des Wasserstoffsuperoxyds mit dem wässrigen filtrirten Senfauszuge findet zwar eine schwache doch aber noch sichtliche Gasentwickelung, wie auch eine Trübung des Gemisches statt in Folge der Ausscheidung einer weissen, das Wasserstoffsuperoxyd jedoch nicht kata-

sirenden Materie, und vermischt man eine hinreichende
.enge HO_2 mit dem erwähnten Auszuge, so vermag der-
lbe die HO_2-haltige Harzlösung nicht mehr zu bläuen.
chwarzer Senf in kochendes Wasser geworfen oder dessen
ässriger Auszug bis zum Sieden erhitzt, verliert die be-
hriebene Wirksamkeit beinahe augenblicklich. Gelber
enf mit Wasser zerquetscht, verursacht ebenfalls die
läuung der HO_2-haltigen Tinctur, obwohl nicht ganz so
sch, wie diess der schwarze thut, wie auch schon die
inzen Samenkörner bald und ziemlich lebhaft Sauerstoff-
is aus HO_2 entbinden, und kaum dürfte es nöthig sein,
och ausdrücklich zu bemerken, dass auch der gelbe Senf
der Siedhitze des Wassers sein katalytisches Vermögen
nbüsse. Dass die erwähnten Wirkungen von dem im
hwarzen und gelben Senf enthaltenen Myrosin hervorge-
acht werden, dürfte um so weniger zu bezweifeln sein,
s alle Mittel, durch welche die Wirksamkeit dieses Fer-
entes gegenüber dem myronsauren Kali aufgehoben wird,
n Senf auch gegen das Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. un-
ätig machen.

Hefe. Dass die Bierhefe nach Art des Platins das
'asserstoffsuperoxyd zerlege, hat schon Schlossberger
obachtet, und die Ergebnisse meiner eigenen darüber an-
stellten Versuche bestätigen durchaus die Angaben des
rstorbenen Chemikers; ich kann aber noch beifügen, dass
e Hefe, nachdem sie einige Zeit das Wasserstoffsuperoxyd
italysirt hat, dieses Zersetzungsvermögen verliere, wie ich
ich finde, dass Hefe, auf irgend eine Weise ihres Ver-
ögens beraubt, die geistige Gährung des Traubenzuckers
ı verursachen, ganz unfähig ist, das Wasserstoffsuper-
cyd zu katalysiren. Merkwürdiger Weise macht die
efe eine der wenigen Ausnahmen von der Regel, ge-
äss welcher Substanzen, die nach Art des Platins HO_2
rlegen, auch die HO_2-haltige Guajaktinctur bläuen, eine
'irkung, welche die Hefe aus einem mir noch unbekann-
n Grunde nicht hervorzubringen vermag.

Weit entfernt indessen, dass die Zahl der vegetabili-
hen Substanzen, welche das Wasserstoffsuperoxyd kata-
siren, auf die oben genannten fermentartigen Materien

sich beschränkten, sind nach meinen Versuchen derartige Stoffe durch das Pflanzenreich so allgemein verbreitet, dass es wohl kaum ein einziges Gewächs geben dürfte, in dem nicht ein solcher vorkäme. Ich habe bereits Hunderte sehr verschiedener Pflanzen (natürlich im frischen Zustande): kraut-, strauch-, baumartige u. s. w., gerade wie sie mir der Zufall in die Hände gab, wie auch Pilze, Schimmelpflanzen u. s. w. untersucht und bis jetzt noch keine gefunden, in welcher nicht eine das Wasserstoffsuperoxyd katalysirende Materie vorhanden gewesen wäre. Vorab fehlte eine solche weder dem Samen noch der Wurzel irgend einer Pflanze, sehr häufig finden sich aber derartige Materien auch in anderen Theilen derselben, z. B. in den Stielen, Blättern, Knospen, Blüthen, Früchten, der grünen Rinde baumartiger Gewächse u. s. w.

Um die Anwesenheit einer solchen Materie in einem Pflanzentheile zu ermitteln, hat man zunächst nichts anderes zu thun, als eine kleine Menge desselben mit einigen Tropfen Wasser in einem Spitzglase mittelst eines Glasstabes zusammenzustossen und dann darauf ein wenig HO_2-haltige Guajaktinctur zu giessen; färbt sich letztere mehr oder minder rasch blau, so kann man sicher sein, dass der untersuchte Pflanzentheil auch eine Materie enthalte, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermag. Auf diese Art die Samen oder Wurzeln der Pflanzen behandelt, wird man finden, dass sie sämmtlich die HO_2-haltige Guajaktinctur bläuen, wie sie auch, mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung gesetzt, diese Verbindung unter ziemlich lebhafter Entwickung von Sauerstoffgas zerlegen, zu welchen Versuchen man sich der nächsten besten Samen und Wurzeln bedienen kann, z. B. der Gerste, des Hafers, der Hirse, des Mohn- oder Kressesamens, der Wurzel des *Leontodon taraxacum*, der *Lactuca sativa*, der rohen Kartoffel und namentlich deren Schalen, die besonders wirksam sind. Auch die in der Kälte gemachten und filtrirten wässrigen Auszüge der Samen und Wurzeln aller von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen bringen die erwähnten Wirkungen hervor, was beweist, dass die in ihnen enthaltenen das Wasserstoffsuperoxyd katalysirenden Ma-

terien in Wasser wenig löslich sind. Bemerkenswerth ist noch die Thatsache, dass in der Siedhitze des Wassers die Samen, Wurzeln u. s. w. wie deren wässrige Auszüge rasch und vollständig ihre katalytische Wirksamkeit verlieren. Was die allgemeine chemische Natur der besagten katalytisch wirkenden Pflanzenmaterien betrifft, so ist aller Grund zu der Vermuthung vorhanden, dass sie albuminöser Art oder dasjenige seien, was man Pflanzeneiweis zu nennen pflegt, und wäre diese Annahme richtig, so würde zwischen dem vegetabilischen und thierischen Albumin der grosse Unterschied bestehen, dass jenes das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermag, während diesem nach meinen Versuchen eine solche Fähigkeit gänzlich abgeht.

Verbreitung katalytisch wirkender Materien in der Thierwelt.

Dass der Blutfaserstoff nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zerlege, hat bekanntlich schon Thenard beobachtet, und unlängst ist von mir gezeigt worden, dass in einem ausgezeichneten Grade das gleiche Vermögen auch den Blutkörperchen zukomme. Mir vorbehaltend, später ein vollständigeres Verzeichniss der thierischen Materien mitzutheilen, welche katalysirend auf HO_2 einwirken, will ich für jetzt nur einige wenige namhaft machen, an denen man meines Wissens dieses Vermögen noch nicht wahrgenommen hat.

Menschlicher Speichel (am wirksamsten ist der am Morgen ergossene) mit HO_2-haltiger Guajaklösung zusammen gerührt, färbt dieses Gemisch ziemlich bald noch deutlich blau, wie er auch unter noch merklicher Entbindung von Sauerstoffgas das Wasserstoffsuperoxyd zerlegt, welche Wirksamkeit ebenfalls dem Nasenschleim zukommt.

Frischer und getrockneter Kälbermagen katalysirt HO_2 ziemlich lebhaft, macht aber gleich der Hefe dadurch eine Ausnahme von der Regel, dass er die HO_2-haltge Guajaktinctur nicht zu bläuen vermag. Wie der Kälbermagen verhalten sich alle die von mir bis jetzt untersuchten Schleimhäute, z. B. die Harnblase des Schweines u. s. w.

Ehe ich in weitere Erörterungen über die oben mitgetheilten Thatsachen eintrete, muss noch einer eigenthümlichen Wirksamkeit katalytischer Art Erwähnung geschehen, welche zwar nicht allen, doch aber vielen derartigen Materien zukommt, die nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen. Schon vor vielen Jahren ermittelte ich die Thatsache, dass alle edlen Metalle den mit ihnen in Berührung tretenden gewöhnlichen Sauerstoff zu bestimmen vermögen, mit dem in Weingeist gelösten Guajak die gleiche blaue Verbindung zu bilden, welche das freie oder gebundene Ozon mit diesem Harz erzeugt, aus welcher Thatsache ich den Schluss zog, dass unter dem Berührungseinflusse besagter Metalle der unthätige Sauerstoff ozonisirt werde. Auch will ich hier noch an die frühere Angabe erinnern, dass seiner Flüssigkeit halber das reine Quecksilber am besten sich dazu eigne, die erwähnte Wirksamkeit augenfällig zu machen, zu welchem Behufe man etwa 50 Grm. des Metalles und eben so viel frisch bereitete Guajaktinctur in einer etwas geräumigen Flasche mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff nur kurze Zeit zusammenzuschütteln braucht, um die Harzlösung auf das Tiefste zu bläuen.

Nach meinen Beobachtungen besitzen das gleiche Vermögen nicht wenige derjenigen Pflanzenmaterien, welche nach Art der edlen Metalle das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen, und schon vor langer Zeit machten mehrere Chemiker, z. B. Blanche und Taddei, darauf aufmerksam, dass bei Gegenwart von Luft die Guajaktinctur sich bläue, wenn man sie auf die Scheiben der Wurzeln oder Knollen mancher Pflanzen, z. B. des *Leontodon taraxacum*, *Solanum tuberosum*, *Colchicum autumnale* u. s. w. tröpfelt, wie sie auch schon der Thatsache erwähnten, dass das Guajakharz beim Zusammenreiben mit frischem Kleber in der Luft sich blau färbe. In einer früheren Abhandlung über die freiwillige Bläuung, welche die Hüte und Stiele einiger Pilze, z. B. des *Boletus luridus*, beim Zerbrechen an der Luft zeigen, habe ich dargethan, dass in diesen Pflanzen ein dem Guajak ähnliches Harz, überdiess aber auch eine in Wasser lösliche Materie enthalten sei, mit der Fähigkeit begabt, gewöhn-

lichen Sauerstoff aufzunehmen und so zu verändern, dass er wie das Ozon oder die Ozonide die Guajaktinctur zu bläuen vermöge, bei welchem Anlasse noch erwähnt wurde, dass diese Harzlösung auf die zerbrochenen Hüte oder Stiele solcher Pilze gegossen, welche sich an der Luft nicht verändern, rasch gebläut werde. Aus diesen und anderen Thatsachen schloss ich damals schon, dass solche Pilze in Wasser lösliche Materien enthalten, welche den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren vermögen.

Aus den Ergebnissen meiner neuesten Versuche geht nun hervor, dass in allen Pflanzen, deren feste Theile, Säfte oder wässrige Auszüge bei Anwesenheit von Luft für sich allein die Guajaktinctur bläuen, immer auch Materien vorhanden seien, welche gleich den edlen Metallen das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, so dass aus der Fähigkeit eines Pflanzentheiles, an der Luft die Bläuung der reinen Guajaklösung zu verursachen, mit Sicherheit auf die Anwesenheit einer organischen Materie geschlossen werden kann, welche nach Art des Platins HO_2 zerlegt.

In dieser Hinsicht zeichnen sich die Schalen der rohen Kartoffel, die frischen Wurzeln, Stiele, Blätter und Blüthen des *Leontodon taraxacum*, *Senecio vulgaris*, *Lactuca sativa* u. a. m. ganz besonders aus, welche im zerquetschten Zustande die darüber gegossene Guajaktinctur sofort auf das Tiefste bläuen. Stampft man die Schalen der Kartoffel oder die Blätter, Stiele u. s. w. des Leontodon mit einigem Wasser zusammen, so wird der ausgepresste und filtrirte Saft die Guajaklösung ebenfalls stark bläuen, jedoch nach mehrstündigem Stehen diese Eigenschaft nicht mehr zeigen, wohl aber noch die Fähigkeit besitzen, die HO_2-haltige Tinctur zu bläuen, um aber dieselbe nach einiger Zeit ebenfalls zu verlieren. Bemerkenswerth hierbei ist die Thatsache, dass in der Regel die erwähnten wässrigen Auszüge mit der Abnahme ihres Vermögens, die Guajaktinctur zu bläuen, sich dunkler färben, in welcher Beziehung diejenigen der rohen Kartoffelschalen oder der Blätter des Leontodon sehr augenfällige Beispiele liefern.

Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass die Fähigkeit besagter Auszüge, die Guajaktinctur zu

bläuen, auf einem Ozongehalt derselben beruhe und mehr als nur wahrscheinlich ist, dass dieses Ozon unter dem Berührungseinflusse derjenigen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd katalysiren, aus atmosphärischem O seinen Ursprung nehme. Ueberlässt man einen derartigen Θ-haltigen Pflanzenauszug, anstatt ihn mit Guajaklösung zu vermischen, sich selbst, so wirkt das in ihm enthaltene Ozon oxydirend zunächst auf die katalysirende Materie selbst ein, in Folge dessen sie zerstört wird, wie daraus erhellt, dass ein solcher Auszug nach längerem Stehen weder das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, noch selbst die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermag. Wahrscheinlich werden aber auch noch andere vorhandene Substanzen oxydirt und dadurch wie ihr chemischer Bestand, so auch ihr optisches Verhalten verändert, wie diess aus dem Dunklerwerden des Auszuges hervor geht*).

Wohl bekannt ist, dass die meisten frischen Pflanzengebilde, wenn sie mechanisch verletzt, z. B. Aepfel zerquetscht oder durchschnitten werden, sich an der Luft bald bräunen, welche Färbung ohne Zweifel die Folge der Oxydation einer in dieser Frucht enthaltenen Materie ist. Nach meinen Versuchen enthält aber auch das Parenchym frischer Aepfel eine das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft katalysirende Substanz, wie das gleiche Parenchym darauf getröpfelte Guajaktinctur zu bläuen vermag. Diese letztere Thatsache zeigt somit, dass die besagte Substanz das mit ihr in Berührung tretende O in Θ überführe und eben dieses Θ es sei, welches die Bräunung des zerquetschten Apfels dadurch veranlasst, dass es auf diese oder jene in der Frucht enthaltene Materie oxydirend einwirkt.

Ich muss es desshalb für höchst wahrscheinlich halten, dass die chemischen Veränderungen, welche die mechanisch verletzten Theile so vieler frischen Pflanzen in der Luft ziemlich rasch erleiden, zu allererst durch diejenigen in

*) In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dass solche oxydirende Wirkungen auch durch die Nitrite und Nitrate hervorgebracht werden können, welche so häufig in den Pflanzen vorkommen.

ihnen enthaltenen Materien eingeleitet werden, welche nach der Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen und gleich diesem Metall auch das Vermögen besitzen, dem mit ihnen in Berührung tretenden gewöhnlichen Sauerstoff die oxydirende Wirksamkeit des Ozons zu ertheilen.

Da voranstehenden Angaben gemäss alle organischen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, schon beim Siedepunkt des Wassers diese Fähigkeit verlieren und mit derselben auch das Vermögen einbüssen, die Guajaktinctur für sich allein zu bläuen, also chemisch erregend auf den unthätigen atmosphärischen Sauerstoff einzuwirken, so macht es diese Thatsache erklärlich, wesshalb pflanzliche und thierische Gebilde, nachdem sie erhitzt worden, nicht mehr die gleichen und so rasche Zersetzungserscheinungen zeigen, welche wir an ihnen im frischen und verletzten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur auftreten sehen.

Nachdem gezeigt worden, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Materien verbreitet seien, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen vermögen, so dürfte es jetzt am Orte sein, die Beziehungen hervorzuheben, in welchen diese allgemeine Thatsache zu anderweitigen katalytischen Erscheinungen steht.

Von einer Anzahl von Pflanzenstoffen ist wohl bekannt, dass unter ihrem Berührungseinflusse gewisse organische Substanzen in anderartige Materien umgesetzt oder gespalten werden, ohne dass die Ersteren zur Bildung der Letzteren stofflich etwas beitrügen. Die Hefe zerlegt den Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure; das Emulsin das Amygdalin in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure; das Myrosin das myronsaure Kali in das flüchtige Senföl, Traubenzucker, Kalisulfat und Schwefel, wie uns letzteres die neuesten Untersuchungen Will's in so schöner Weise gezeigt haben. Andere organische Materien besitzen das entgegengesetzte Vermögen, gewisse Substanzen zur chemischen Verbindung zu bestimmen, ebenfalls ohne dabei in stoffliche *Mitleidenschaft* gezogen zu werden.

Unter dem Berührungseinflusse der Diastase oder des Speichels vereinigen sich Stärke und Wasser zu Traubenzucker und nach meinen Versuchen bringen auch der Kleber und das Emulsin die gleiche Wirkung hervor. Es scheint mir nun eine höchst beachtenswerthe Thatsache zu sein, dass alle die genannten fermentartig oder katalytisch wirkenden Substanzen auch die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, ein Zusammengehen verschiedener Wirksamkeiten, welches der Vermuthung Raum geben muss, dass sie auf der gleichen Ursache beruhen. Und einer solchen Vermuthung kann man sich um so weniger erwehren, als die Erfahrung lehrt, dass mit der einen dieser Wirksamkeiten auch die andere verloren geht. Werden z. B. das Myrosin, Emulsin, die Hefe, Diastase u. s. w. bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt, so büssen sie nicht nur das Vermögen ein, die Umsetzung des myronsauren Kalis, Amygdalins, Traubenzuckers oder die Zuckerbildung aus Stärke und Wasser zu bewerkstelligen, sie sind nun auch nicht mehr fähig, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren.

Wenn aber angenommen werden darf, dass die erwähnten Umsetzungen u. s. w. durch die gleiche Ursache veranlasst werden, welche die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds bewirkt, so wird es auch gestattet sein, die Letztere als einen Vorgang zu betrachten zu der gleichen Gattung von Zersetzungserscheinungen gehörig, zu welcher wir z. B. die Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure zählen, d. h. als eine ächte Gährung, bei welcher das Wasserstoffsuperoxyd die Rolle des Zuckers und das Platin diejenige der Hefe spielt. Bekanntlich hat schon Berzelius die durch die edlen Metalle verursachte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit der durch die Hefe veranlassten geistigen Gährung des Traubenzuckers verglichen, ohne jedoch in eine weitere Erklärung dieser Erscheinungen einzutreten.

Gehen wir nun von der Annahme aus, dass die besagte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas ein Vorgang sei, einer näch-

en Ursache nach vergleichbar mit der Umsetzung des raubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure, so dürfte s auch zulässig sein, aus der erlangten Kenntniss der ächsten Ursache der Einen dieser Erscheinungen auf dienige der Anderen zu schliessen oder doch Vermuthungen arüber zu schöpfen, und da nach meinem Dafürhalten bis uf diese Stunde das ganze Gebiet der Gährungsphänomene in noch unaufgelöstes Räthsel für uns ist, so muss jede Andeutung, welche irgendwie verspricht, der Enthüllung ieses Geheimnisses uns näher zu führen, dem chemischen 'orscher höchst willkommen sein.

Die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen haben ich in meiner alten schon zu wiederholten Malen ausgeprochenen Vermuthung nur bestärken können, dass die urch das Platin bewerkstelligte Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds das Urbild aller Gährungen sei und desshalb auch geneigt gemacht, die Deutung, welche ich jenem Vorgange gebe, im Allgemeinen auf sämmtliche katalytische Erscheinungen auszudehnen. Wiederholt habe ich darzuthun gesucht, dass die durch das Platin verursachte Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds auf einer allotropen Zustandsveränderung beruhe, welche dieses Metall im zweiten Sauerstoffäquivalent jener Verbindung bewerkstellige. Worauf nun auch immer der eigenthümliche Zustand dieses Sauerstoffs beruhen mag, sicher ist, dass jede Veränderung desselben das Zerfallen des Superoxyds nach sich ziehen müsste, und es kommt also jetzt nur darauf an, ob wohl ermittelte Thatsachen vorliegen, welche zu der Annahme verschiedener Zustände des Sauerstoffs und ihrer Ueberführbarkeit in einander berechtigen. Ich habe diese Frage schon längst im bejahenden Sinne beantwortet und desshalb die Zerlegung nicht nur des Wasserstoffsuperoxyds, sondern auch noch einer grossen Zahl anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen, unter dem Einflusse gewichtloser Agentien: der Wärme, des Lichtes und der Elektricität (die Thermo-, Photo- und Elektrolyse) bewerkstelligt, auf allotrope Zustandsveränderungen des Sauerstoffs als die nächste Ursache zurückzuführen gesucht.

Wenn ich aber vom Sauerstoff eine solche Verschiedenheit und Veränderlichkeit allotroper Zustände annehme, so muss ich es für möglich halten, dass auch noch andere einfache Stoffe ein ähnliches Verhalten zeigen, und diess um so eher, als bereits Thatsachen vorliegen, welche die Allotropisirbarkeit des Kohlenstoffs, Phosphors u. s. w. ausser Zweifel stellen und zugleich darthun, dass auch das chemische Verhalten dieser Körper mit ihren allotropen Zuständen mehr oder weniger sich ändere. Könnten nun ein oder mehrere Grundstoffe, welche in die Zusammensetzung einer organischen Materie eingehen, verschiedene solcher Zustände annehmen und liessen sich dieselben wie diejenigen des Sauerstoffs in einander überführen, so müsste eine derartige Materie entweder eine isomere Modification oder eine Umsetzung in verschiedenartige Substanzen erleiden, sobald unter dem Einfluss irgend eines Agens auch nur ein elementarer Bestandtheile der besagten Verbindung eine solche Zustandsveränderung erlitte, weil dadurch die ursprünglichen chemischen Beziehungen aller ihrer Elemente zu einander ebenfalls verändert würden.

Was diejenigen organischen Materien betrifft, unter deren Berührungseinflusse gewisse Substanzen, z. B. Stärke und Wasser sich chemisch verbinden, so gleichen sie auch in dieser Hinsicht dem Platin, welches bekanntlich den unthätigen Sauerstoff zu bestimmen vermag, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff zu Wasser sich zu vereinigen und noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen, wie z. B. den Weingeist in Essigsäure zu verwandeln, welche Wirkungen zu verursachen dieser Sauerstoff für sich allein nicht fähig wäre. Dass nun das Vermögen des Platins, HO + ⊖ in HO und O umzusetzen, eng zusammenhänge mit der Fähigkeit des Metalles, H und O zur Wasserbildung zu bestimmen, kann wohl kaum bezweifelt werden, welcher Zusammenhang nach meiner Ansicht auf dem Vermögen des Platins beruht, wie das ⊖ des Wasserstoffsuperoxyds, so auch das freie O in ⊖ überzuführen, wodurch in dem einen Fall eine Zersetzung, in dem anderen eine Verbindung bewirkt wird.

ᵛergleichbar der erwähnten Synthese ist die unter dem
rungseinflusse der Diastase oder des Speichels bewerk-
te Bildung des Traubenzuckers aus Stärke und Was-
elche letztere Materien als solche eben so wenig fähig
ürften, sich chemisch mit einander zu verbinden, als
ewöhnliche Sauerstoff in der Kälte mit dem Wasser-
ich zu vereinigen vermag, indem es scheint, als ob
ärke erst in das ihr isomere Dextrin übergeführt wer-
ıüsste, ehe sie mit Wasser zu der besagten Zuckerart
mentreten kann, und desshalb vielleicht anzunehmen
dass die Stärke durch die Diastase u. s. w. in ähnli-
Veise verändert werde, wie der gewöhnliche Sauerstoff
das Platin.

ine weitere bemerkenswerthe Aehnlichkeit zwischen
ᵛirksamkeit dieses Metalles und derjenigen einer An-
rganischer Materien besteht darin, dass die Letztern
dem Platin sowohl zerlegend als verbindend auf ge-
Substanzen einwirken können. Das Emulsin z. B.
t das Amygdalin, bestimmt aber auch nach meinen
:hen die Stärke und das Wasser sich zu Zucker zu
den; die Hefe spaltet den Traubenzucker in Wein-
ınd Kohlensäure, wie sie den Rohrzucker anregt, mit
r zu Traubenzucker sich zu vereinigen.

en vorangegangenen Auseinandersetzungen gemäss
also meine Ansicht dahin, dass alle die besprochenen
zungen, isomeren Veränderungen und chemischen Ver-
ıgen unorganischer und organischer Materien, welche
dem Berührungseinflusse gewisser Körper bewerkstel-
erden, zunächst auf allotropen Modificationen des
oder des andern dabei betheiligten elementaren Stoffes
en, dass also z. B. das Zerfallen des Traubenzuckers
ingeist und Kohlensäure herbeigeführt würde in Folge
ıllotropisirenden Einflusses, welchen unter geeigneten
ıden die Hefe auf einen oder mehrere Grundstoffe
ıckers ausübte, wodurch deren chemische Beziehun-
ı einander so verändert würden, dass sie in ihrem
ıglichen Verbindungszustand eben so wenig als die
dtheile des unter den Berührungseinfluss des Platins
:en Wasserstoffsuperoxydes verharren könnten. Wie

also unter solchen Umständen HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt, so der Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure.

Aus dem Gesagten ersieht man, dass die Ansichten, auf welche meine Vermuthung über die nächste Ursache der katalytischen Erscheinungen sich stützt, wesentlich abweichen von den heutigen Vorstellungen der Chemiker, für welche die Unveränderlichkeit eines einfachen Stoffes mit dem Begriff eines Elementes zusammenfällt und die deshalb auch annehmen, dass alle chemischen Vorgänge entweder auf einer Verbindung der für unveränderlich gehaltenen kleinsten Theilchen verschiedenartiger Stoffe mit oder auf einer Trennung derselben von einander beruhen. Diesen Vorstellungen gemäss muss man daher die Ursache der Bildung oder Zersetzung einer chemischen Verbindung ausserhalb der Stofflichkeit ihrer elementaren Bestandtheile suchen: in Anziehungen oder Abstossungen, d. h. in Bewegungen ihrer kleinsten Theilchen durch die Wärme, das Licht, die Elektricität u. s. w. veranlasst und darf man natürlich nicht daran denken, dass die nächste Ursache chemischer Verbindungen oder Trennungen auch in Zustandsveränderungen liegen könnte, welche die kleinsten Theilchen der dabei betheiligten Grundstoffe selbst erleiden. Wenn ich nun in den chemischen Erscheinungen noch etwas Anderes als ein blosses An-, Ueber-, Durch- und Auseinanderschieben gleich- oder verschiedenartiger Atome sehe und eine gewisse Veränderlichkeit der Stoffe, welche wir einfache nennen, für mehr als nur wahrscheinlich halte, so bedarf meines Bedünkens eine solche Abweichung von den herrschenden Vorstellungen des Tages um so weniger einer Entschuldigung, als die heutige chemische Atomistik selbst nichts Weiteres als eine Hypothese und noch weit davon entfernt ist, uns von dem gesammten Erscheinungsgebiete der Chemie genügende Rechenschaft geben zu können.

Schliesslich kann ich nicht umhin, noch einige Bemerkungen über die physiologische Bedeutung zu machen, welche mir die Thatsache zu haben scheint, dass die ganze Pflanzen- und Thierwelt von katalytisch wirkenden Materien

im eigentlichsten Sinne des Wortes durchdrungen ist, eine Thatsache, von der kaum anzunehmen sein dürfte, dass sie eine rein zufällige sei.

Wenn die Erfahrung lehrt, dass keinem der bekanntern Fermente das Vermögen fehlt, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, und es ferner Thatsache ist, dass der Verlust ihres Vermögens, Gährungen zu erregen, auch denjenigen ihrer Fähigkeit nach sich zieht, HO_2 zu katalysiren, so dürfen wir aus dem Zusammengehen und Verschwinden dieser Wirksamkeiten wohl schliessen, dass Beide von der gleichen Ursache herrühren, also z. B. die Hefe aus demselben Grunde den Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure umsetze, wesshalb sie das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegt, worin dieser Grund auch immer liegen mag. Ueberdiess ist aber noch wahrscheinlich, dass jede organische Materie, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermag, auch die Fähigkeit besitze, noch anderweitige katalytische Wirkungen auf pflanzliche oder thierische Substanzen hervorzubringen, in ähnlicher Weise, wie das Myosin, Emulsin u. s. w. diess thun. Die Thatsache, dass durch das ganze Pflanzen- und Thierreich Materien verbreitet sind, welche das Wasserstoffsuperoxyd katalysiren, giebt daher auch der Vermuthung vollen Raum, dass dieselben sämmtlich wirkliche Fermente, d. h. Substanzen seien mit dem Vermögen begabt, auf diese oder jene mit ihnen in Berührung kommende organische Materien katalytisch einzuwirken.

Bekanntlich ist schon öfters die Ansicht ausgesprochen worden, dass manche in lebenden Pflanzen und Thieren stattfindende chemisch-physiologische Vorgänge auf ähnlichen Ursachen beruhen dürften, durch welche die sogenannten Gährungen veranlasst werden, ohne dass aber bis jetzt für die Richtigheit dieser Vermuthung genügende thatsächliche Beweise beigebracht worden wären. Ich halte nun dafür: die allgemeine Verbreitung katalytisch wirksamer Materien durch die Pflanzen- und Thierwelt spreche deutlichst zu Gunsten der Annahme, dass eine grosse Zahl stofflicher Veränderungen, welche im lebenden Organismus

Platz greifen, auf eine ganz ähnliche Weise bewerkstelligt werde, wie die Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure durch die Hefe, die Ueberführung der Stärke in Gummi durch die Diastase und die Bildung des Traubenzuckers aus Stärke und Wasser durch den Speichel u. s. w.

Von einer ganz besondern chemisch-physiologischen Bedeutung scheint mir die Thatsache zu sein, dass die Samen sämmtlicher von mir untersuchter Pflanzen eine Materie enthalten, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermag, also das allen Fermenten gemeinschaftliche Merkmal besitzt, wesshalb auch die Vermuthung sehr nahe liegt, dass eine solche Materie schon bei dem Keimen der Saamen eine einflussreiche Rolle spiele, d. h. die stofflichen Veränderungen einleite, welche den Keimungsvorgang begründen. Diese Vermuthung scheint mir durch die Thatsache zur Gewissheit erhoben zu werden, dass die Keimungsfähigkeit jedes Pflanzensaamens durch alle die Mittel zerstört wird, welche denselben seines Vermögens berauben, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren oder die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen.

Da mir diese Thatsache für die vorliegende Frage von grosser Bedeutung zu sein scheint, so will ich hier nachholen, was schon weiter oben hätte vorgebracht werden sollen, nämlich die Angabe eines Mittels, durch welches alle organischen Materien ihres Vermögens, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, sofort beraubt werden können, und dieses Mittel ist der Schwefelwasserstoff. Wird zu den frischen wässrigen Auszügen von Pflanzentheilen, z. B. der Kartoffelschalen, der Blätter des *Leontodon taraxacum*, des schwarzen Senfs u. s. w., welche noch sichtliche Mengen Sauerstoffgas aus dem ihnen beigemischten Wasserstoffsuperoxyd zu entbinden und entweder schon die reine oder die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen, nur eine verhältnissmässig sehr kleine Menge HS-haltigen Wassers gefügt, so verlieren sie die erwähnte Wirksamkeit augenblicklich, gerade so, als ob sie bis zum Sieden erhitzt worden wären. Lässt man den mit einer das Wasserstoffsuperoxyd katalysirenden Materie behafteten Pflanzentheil,

z. B. Blätter von *Leontodon* oder die Schalen roher Kartoffeln in einer HS-haltigen Atmosphäre einige Zeit verweilen, so haben sie ihr katalytisches Vermögen eingebüsst: es entwickeln sich an den so behandelten und in Wasserstoffsuperoxyd eingeführten Schalen u. s. w. keine Gasbläschen mehr und haben sie namentlich auch die Fähigkeit verloren, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, d. h. die blosse Guajaktinctur zu bläuen.

Worauf nun auch immer diese Zerstörung der katalytischen Wirksamkeit besagter Materien beruhen mag, sicher ist, falls dieselbe nach meiner Annahme eine massgebende Rolle bei der Keimung spielen sollte, dass Saamen, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs gehörig lange ausgesetzt gewesen wären, nicht mehr keimen könnten. So verhält sich in der That die Sache auch. Mohnsaamen u. s. w., welchen ich 48 Stunden lang der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt sein liess, hatte sein Keimungsvermögen gänzlich verloren, wie derselbe im zerstampften Zustande auch die darüber gegossene HO_2-haltige Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen vermochte, und eben so wird die Keimkraft der Saamen dadurch zerstört, dass man dieselben einige Zeit in HS-haltigem Wasser verweilen lässt. Aus diesen Angaben erhellt somit, dass ein Pflanzensaamen mit seinem Vermögen, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, auch seine Keimfähigkeit verliert, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass die katalytische Wirksamkeit der Saamen an der Keimung derselben wesentlich betheiligt sei.

Bereits ist erwähnt worden, dass alle organischen Materien mit dem Vermögen begabt, das Wasserstoffsuperoxyd nach Art des Platins zu zerlegen, dasselbe bei der Siedhitze des Wassers verlieren, und wohl bekannt ist, dass unter den gleichen Umständen auch die Keimungsfähigkeit der Pflanzensaamen aufgehoben wird, eine weitere Thatsache, welche zu Gunsten der Annahme spricht, dass die in jedem Saamen vorhandene das Wasserstoffsuperoxyd katalysirende Materie es sei, welche den Vorgang des Keimens einleite. Hieraus scheint mir auch die von Herrn Dr. Fritz Burckhardt gemachte Beobachtung erklärlich zu

werden, dass bei 60° das Keimen der Saamen nicht mehr stattfindet.

Es darf wohl als sicher ermittelte Thatsache gelten, dass die Anwesenheit von Sauerstoffgas eine unerlässlich nothwendige Bedingung für das Keimen sei, und da bei diesem physiologischen Vorgange Kohlensäure gebildet wird, so darf man hieraus auch schliessen, dass im ersten Stadium der Entwicklung der Pflanzen Oxydationsprocesse innerhalb des keimenden Saamens stattfinden. Da aber der den Saamen umgebende atmosphärische Sauerstoff im unthätigen Zustande sich befindet, so muss derselbe erst zur chemischen Wirksamkeit angeregt werden, bevor er auf irgend einen Bestandtheil des Saamens oxydirend einzuwirken vermag, und wie ich vermuthe, ist es gerade eine Hauptbestimmung der keinem Saamen fehlenden katalytisch wirksamen Materie, den mit ihr in Berührung tretenden atmosphärischen Sauerstoff chemisch zu erregen, also auch in dieser Hinsicht platinähnlich zu wirken. Ich habe in der That mehr als eine Saamenart gefunden, welche mit wenig Wasser zusammen gestossen, die darauf gegossene reine Guajaktinctur sofort mehr oder weniger tief bläute, in welcher Beziehung der Saamen der sogenannten Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*) sich ganz besonders auszeichnet, eine Eigenschaft, welche, wie bereits erwähnt, mit dem Vermögen einer Materie, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, eng zusammenhängt.

Wenn nun erfahrungsgemäss dem Platin das zweifache Vermögen zukommt, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren und dem unthätigen Sauerstoff die chemische Wirksamkeit des Ozons zu verleihen, so dürfte jede organische Materie, welche mit dem erstern Vermögen begabt ist, auch das andere in schwächerm oder stärkerm Maasse besitzen, und da nach meinen Versuchen keinem Saamen die Fähigkeit, HO_2 nach Art des genannten Metalles zu zerlegen, gänzlich abgeht, so dürfte derjenige Saamenbestandtheil, welcher diese Wirkung hervorbringt, es auch sein, der den bei der Keimung stattfindenden Oxydationsprocess einleitet und zwar durch die von ihm bewerkstelligte Ozonisation des atmosphärischen Sauerstoffs.

Obigen Angaben gemäss fehlt, wie dem Saamen, so auch der Wurzel keiner Pflanze eine das Wasserstoffsuperoxyd katalysirende Materie, also demjenigen Theile der Pflanze nicht, welcher für ihr Bestehen und Wachsthum so unerlässlich nothwendig ist, und eben so finden sich derartige Substanzen in andern Organen der Gewächse, wo wichtige Verrichtungen stattfinden, d. h. die Bildung organischer Materien entweder vorbereitet wird oder wirklich Platz greift, wie z. B. in der frischen Rinde des Stammes und der Zweige von Bäumen, in Blüthen u. s. w., welche Thatsache sicherlich keine Zufälligkeit sein kann und ihre physiologische Bedeutung haben wird.

Da nun sowohl in der Pflanzen- als Thierwelt diejenigen Materien allgemein verbreitet sind, welche nach Art des Platins auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirken, so kann es kaum fehlen, dass sie hier wie dort durch ihre katalytische Wirksamkeit eine wichtige chemisch-physiologische Rolle spielen, d. h. sehr wesentlich zu den unaufhörlichen und zahlreichen Stoffwandlungen beitragen, welche im thierischen Organismus stattfinden. In einer meiner letzten Mittheilungen ist bereits gezeigt worden, dass die Blutkörperchen ein solches Vermögen in einem ausgezeichneten Grade besitzen, und ich gedenke demnächst auf diesen so merkwürdigen Gegenstand zurück zu kommen, wie überhaupt die katalytische Wirksamkeit thierischer Materien etwas einlässlich zu behandeln.

Mag nun, um zum Schlusse dieser Mittheilung noch einige Worte zu sagen, die allgemeine Deutung, welche ich den katalytischen Erscheinungen zu geben versucht habe, richtig oder irrig sein, jedenfalls haben nach meinem Dafürhalten die oben besprochenen Thatsachen ein nicht geringes theoretisches Interesse, indem sie in der That die höchsten Fragen der chemischen Wissenschaft berühren, wesshalb dieselben namentlich der Beachtung der Physiologen werth sein dürften, und zwar um so eher, als diese es am besten wissen müssen, wie äusserst lückenhaft und unvollkommen unsere Kenntnisse von der nächsten Ursache der stofflichen Umwandlung und Erzeugung organischer Materien und wie wenig begriffen selbst die einfachsten

physiologischen Vorgänge der Pflanzen- und Thierwelt dermalen noch sind.

Die Ergebnisse der Versuche, welche wir mit organischen Stoffen in unsern Laboratorien anstellen, können wohl auf die chemischen Vorgänge, wie sie im lebenden Organismus stattfinden, bisweilen einiges Licht werfen; indessen will es mir doch scheinen, als ob in der Regel die Art und Weise, wie der Chemiker mit diesen Materien umgeht, im Vergleich zu den Umständen, unter welchen in Pflanzen und Thieren die Stoffwandlungen zu Stande kommen, so gewaltsam sei, dass bis jetzt nur in wenigen Fällen vom Chemismus des Laboratoriums auf denjenigen der lebendigen Natur geschlossen werden konnte und man leider von dem Erfolg unserer mühevollsten Arbeiten dieser Art mit dem Dichter nur zu oft sagen muss: „Zum Teufel ist der Spiritus, das Phlegma nur geblieben.“ Es muss deshalb äusserst wünschenswerth erscheinen, Mittel und Wege der Forschung aufzufinden, mehr als die Bisherigen geeignet, uns zum Verständniss der so feinen chemischen Vorgänge zu führen, welche in der lebendigen Thier- und Pflanzenwelt stattfinden.

XLIV.

Ueber Bildung und Zersetzung der Aether.

(Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, 14.

Zu den schon früher mitgetheilten Versuchen über die Gesetzmässigkeiten, die bei der Aetherification verschiedener Säuren und verschiedener Alkohole obwalten, haben Berthelot und Pean de St. Gilles neue hinzugefügt und darin die damals hervorgehobenen Schlüsse bestätigt gefunden, theils auch weitere Gesetzmässigkeiten beobachtet (*Compt. rend. t. LVI*, 393, 648).

1) Was die Grenzen der ätherificirten Menge Säure (in

ausgedrückt) anlangt, wenn gleiche Aequivalente
und des Alkohols ohne Wasserzusatz auf einan-
, so ergiebt sich, dass die aus der nachfolgenden
stellung ersichtlichen Zahlen für dieselbe eine
nstante äquivalente Menge einbasiger Säure an-
verschieden auch die physikalischen und chemi-
nschaften der Säure und des Alkohols sind und
mehratomige Alkohole keine Ausnahme davon
Aehnliches ergiebt sich für die mehrbasigen Säu-
üssen sie, um die Bedingungen gleich zu machen,
er Basicität entsprechennden Anzahl Aequivalente
ls in Berührung sein.

sige Säuren, in gleicher Aequivalentenzahl mit dem Alkohol.

nige Alkohole.

	Grenzwerth.
iren sich mit Aethylalkohol und re in 42 Stunden bei 170° C.	66,5 p.C Säure.
iren sich mit Aethylalkohol und re in 28 Stunden bei 200° C.	70,2 „ „
iren sich mit Aethylalkohol und säure in 43 Stunden bei 210° C.	65,8 „ „
iren sich mit Aethylalkohol und ure in 24 Stunden bei 210° C.	72,0 „ „
iren sich mit Aethylalkohol und ure in 24 Stunden bei 200° C.	66,5 „ „
iren sich mit Methylalkohol und e in 29 Stunden bei 200° C.	67,5 „ „
iren sich mit Methylalkohol und äure in 22 Stunden bei 200° C.	65,9 „ „
iren sich mit Methylalkohol und ure in 20 Stunden bei 200° C.	64,8 „ „
iren sich mit Amylalkohol und re in 43 Stunden bei 210° C.	68,2 „ „
iren sich mit Amylalkohol und re in 42 Stunden bei 170° C.	70,7 „ „
iren sich mit Amylalkohol und säure in 30 *Stunden bei* 210° C.	69,7 „ „

	Grenzwerth.
Es ätherificiren sich mit Amylalkohol und Benzoësäure in 21 Stunden bei 210° C.	70,0 p.C. Säure.
Es ätherificiren sich mit Aethalalkohol und Essigsäure in 10 Stunden bei 200° C.	68,4 „ „
Es ätherificiren sich mit Aethalalkohol und Valeriansäure in 110 Stunden bei 210° C.	72,8 „ „
Es ätherificiren sich mit Menthylalkohol und Essigsäure in 114 Stunden bei 150° C.	60,0 „ „
Es ätherificiren sich mit Campholalkohol und Essigsäure in 43 Stunden bei 210° C.	71,4 „ „
Es ätherificiren sich mit Benzylalkohol und Essigsäure in 43 Stunden bei 210° C.	63,3 „ „
Es ätherificiren sich mit Cholesterinalkohol und Essigsäure in 43 Stunden bei 210° C.	61,3 „ „

b) mehratomige Alkohole.

Es ätherificiren sich mit Aethylenalkohol und Essigsäure in 114 Stunden bei 150° C.	68,8 „ „
Es ätherificiren sich mit Glycerin und Essigsäure in 24 Stunden bei 170° C.	68,7 „ „
Es ätherificiren sich mit Glycerin und Valeriansäure in 42 Stunden bei 170° C.	71,4 „ „
Es ätherificiren sich mit Erythrit und Essigsäure in 114 Stunden bei 150° C.	69,5 „ „

B. Mehrbasige Säuren, die 2basigen mit je 2 Aequivalenten Alkohol u. s. w.

Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Bernsteinsäure in 26 Stunden bei 200° C.	65,7 „ „
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Brenzweinsäure in 22 Stunden bei 200° C.	67,2 „ „
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Korksäure in 22 Stunden bei 140° C.	65,7 „ „
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Fettsäure in 22 Stunden bei 200° C.	66,3 „ „
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Oxalsäure zwischen 60 und	70 „ „

	Grenzwerth.
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Weinsäure in 22 Stunden bei 140° C.	66,6 p.C. Säure.
Es ätherificiren sich mit Aethylalkohol und Citronensäure in 22 Stunden bei 140° C.	66,6 „ „
Es ätherificiren sich mit Methylalkohol und Bernsteinsäure in 22 Stunden bei 200° C.	66,1 „ „
Es ätherificiren sich mit Amylalkohol und Bernsteinsäure in 21 Stunden bei 210° C.	65,2 „ „
Es ätherificiren sich mit Glycerin und Bernsteinsäure in 114 Stunden bei 150° C.	71,2 „ „

Ob die kleinen Abweichungen in den Grenzwerthen auf Rechnung der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der in Wechselwirkung tretenden Substanzen zu setzen seien, suchten die Verf. durch Versuche mit metameren Verbindungen zu erforschen. Es ergab sich, dass in der That merkliche Abweichungen im Grenzwerth vorhanden sind, also specifische Unterschiede statuirt werden müssen. Belege:

Es ätherificirten sich α) von 1 Aeq. Amylalkohol und 1 Aeq. Essigsäure in 43 St. bei 210° C.	65,8 p.C. Säure.
Es ätherificirten sich β) von 1 Aeq. Amylalkohol und 1 Aeq. Essigsäure in 43 St. bei 210° C.	69,6 „ „
Es ätherificirten sich α′) von 1 Aeq. Aethylalkohol und 1 Aeq. Valeriansäure in 43 Stunden bei 210°.	68,2 „ „
Es ätherificirten sich β′) von 1 Aeq. Aethylalkohol und 1 Aeq. Valeriansäure in 43 Stunden bei 210° C.	72,4 „ „

Die Versuche unter α, wurden in einem Rohr angestellt, dessen Volum für 1 Grm. des Gemisches in α 3,7 C.C. in α′ 2,8 C.C., für β war das Volum 14,5 C.C. für β′ 13,3 C.C.

Die Verf. wiederholen ihren Schluss: man muss die alten Ansichten, nach denen bei der Aetherification besondere und individuelle Affinitäten die Hauptrolle spielen, verlassen und annehmen, dass dabei wesentlich Tendenz nach einem

von den Aequivalenten abhängigen Gleichgewichtszustan obwaltet (*une notion d'équilibre très simple qui dépend principale ment des équivalents*).

2. Die weiteren Mittheilungen umfassen die Experi mente über den Einfluss eines Ueberschusses des Alkohols der Säure und des Wassers.

A. Einfluss des überschüssigen Alkohols.

a) *mit einbasigen Säuren.*

Anzahl der Aeq. Alkohol.		Grenzwerth der ätherific. Säuren in p.C. Essigsäure.	Buttersäure.	Benzoësäure.
1	Aethylalkohol	66,5	70,2	66,5
1,34	„	71,2	70,2	66,5
1,5	„	77,9	70,2	66,5
2,0	„	82,8	85,9	83,1
2,8	„	85,6	85,9	83,1
3,0	„	88,2	85,9	87,0
4,0	„	90,2	85,9	89,3
5,4	„	92,0	85,9	89,3
12,0	„	93,2	85,9	89,3
19,0	„	95,0	85,9	89,3
500,0	röthet Lakmus nicht mehr.			
1	Methylalkohol	67,5		64,8
1,5	„	75,9		64,8
2	„	84,0		64,8
3	„			87,4
1	Amylalkohol	68,2	hier geben die Verf. im Allgemeinen nur an „Säuren“, nicht welche.	
2	„	86,9		
3	„	89,4		
1	Glycerin	68,7		
1,5	„	72,0		
6,1	„	89,3		

b) *mit mehrbasigen Säuren.*

		Bernsteinsäure.	Weinsäure.
1	Aethylalkohol	65,7	66,6
1,5	„	77,9	74,8
2,0	„	80,9	79,0
5,0	„	80,9	88,2
53,0	„	99,2	88,2

3. Einfluss der überschüssigen Säure.

Aequiv. Alkohols	Grenzwerth des ätherificirten Alkohols in p.C. mit Essigsäure	Buttersäure
ylalkohol	66,5	70,2
"	81,9	83,8
"	85,8	87,2
"	87,6	
"	96,6	
ylalkohol	67,5	
"	79,2	
"	86,0	
lalkohol	68,2	
"	87,0	
"	90,0	
hylalkohol	60,0	
"	89,2	
Aequiv.	Bernsteinsäure.	
ylalkohol	65,7	
"	79,0	
"	85,0	
"	90,0	

hlen lehren, was die Verf, schon früher (a. a. O.) oen, dass die Quantität des sich bildenden Aethers ohl einerseits mit Zunahme der Aequivalente schten Alkohols, wie andererseits mit Zunahme alente der Säure, im letztern Fall sogar etwas s im erstern. Der Grenzwerth wird in stetigem icht in jähen Sprüngen erreicht, und ist für die en Alkohole und Säuren nahezu derselbe, gleichie ein- oder mehratomig sind. Nur die Einwirdreiatomigen Alhohols auf mehre Aequivalente ine andre als die eines einatomigen, wie aus den len Zahlen erhellt.

Aeq.	Grenzwerth, auf 1 At. Säure bezogen, Essigsäure.	Valeriansäure.
erin	68,7	71,4
"	112,6	
"	136,2	134,7

C. Einfluss des überschüssigen neutralen Aethers.

				Aequiv. anwesenden		G
1 Aeq.	Alkohol	1 Aeq.	Essigsäure	0,	Aethers	
„	„	„	„	0,05	„	
„	„	„	„	0,13	„	
„	„	„	„	0,43	„	
„	„	„	„	0,85	„	
„	„	„	„	1,6	„	

Hieraus folgt. dass der Aether sich anders als ein Reaction fremdes Lösungsmittel verhält und die Nei zur Aetherification vermindert.

D. Einfluss überschüssigen Wassers.

Derselbe kann sich äussern bei der Reaction Säure auf einen Alkohol d. h. bei der Entstehung wie der Zersetzung eines neutralen Aethers.

1 Aeq. Benzoëäther +	Aeq. Wasser H_2O_2	Grenzw
„	0	66
„	0,5	61
„	1,	54
„	1,5	48
„	2,	45
„	4,	34
„	6,5	28
„	11,5	19

1 Aeq. der Essigsäure	Aeq. H_2O_2	1 Aeq. des Alkohols. Grenzwer Aethylalkoh.	Methylalkoh.	Amyl
„	0	66,5	67,5	68,
„	0,55	61,4	—	—
„	1	55,9	57,4	60,
„	2	45,2	49,7	49,
„	3	40,7	—	45,
„	23	11,6	—	—
„	49	8,0	—	—

Daraus ergiebt sich:

Die Zersetzung eines Aethers durch Wasser steigt tig mit Zunahme des Wassers, wird aber niemals selbst Anwesenheit eines grossen Ueberschusses an Wasser ständig.

Weitere Versuche, deren Einzelnheiten hier nicht

getheilt werden, lehrten, dass etwas dem Aether beigemengte freie Säure oder Alkohol den Widerstand des neutralen Aethers gegen den Zersetzungseinfluss des Wassers vermehrt.

XLV.
Ein neues Gährungs-Infusorium für den weinsauren Kalk.

In seinen weiteren Untersuchungen über die Gährungserreger ist Pasteur auf ein neues Infusorium gestossen, welches ähnlich dem die Buttersäuregährung veranlassenden (s. dies. Journ. LXXXV, 469) die Gährung des weinsauren Kalks bewirkt (*Compt. rend. t. LVI, p.* 416).

Gelegentlich der Mittheilung über diesen Gegenstand spricht sich der Verf. präciser über die Natur jenes infusoriellen Buttersäurefermeuts aus und widerlegt noch einmal die alten Ansichten über die Entstehung der Fermente überhaupt. Das Buttersäureferment lebt in der That ohne freien Sauerstoff, ja es vegetirt erst wenn durch irgend welchen andern Process etwa vorhandener freier Sauerstoff weggenommen wird und ein Gleiches gilt von dem neuen Ferment des weinsauren Kalks. Die Erzeugung dieser Fermente ist keineswegs, wie man bisher annahm, in einer Umwandlung stickstoffhaltiger plastischer Stoffe (Eiweiss etc.) an der Luft zu suchen, was der Verf. schon in dem Verhalten der Milch (a. a. O. p. 472) hervorhebt, sondern in den durch die Luft herbeigeführten Keimen derselben, welche da, wo sie die Gährung einleiten, einen günstigen Boden für ihr Wachsthum finden. Natürlich sind stickstoffhaltige Substanzen günstig für die Assimilation des nöthigen Stickstoffs, aber dieser kann auch aus Ammoniaksalzen entlehnt werden.

Der Gährungserreger des weinsauren Kalks nun ist ein solches Infusorium, welches in kleinen Mengen von Ammoniaksalzen und Phosphaten die günstigen Bedingungen für

seine Entwicklung findet und dann die Weinsäure, die sich in seiner Umgebung befindet, in Gährung versetzt. Um diese Gährung einzuleiten, genügt es, weinsauren Kalk unter Wasser mit einigen Tausendteln der Phosphate von Ammoniak und Erden (am besten Asche von Bierhefe) zu vermischen und sich selbst zu überlassen. Es entsteht dann an der Luft zunächst eine Menge von Pilzen und Infusorien von der Art *Monas* und *Bacterium termo;* diese leben auf Kosten des Sauerstoffs und nach etwa 24 Stunden bilden sich die Infusorien, welche die Weinsäure in Gährung versetzen. Wenn die letzte Spur Weinsäure des Kalksalzes zerlegt ist, besteht der Bodensatz aus Cadavern dieses Infusoriums, welches völlig unter Abschluss des freien Sauerstoffs lebt und sogar durch denselben zerstört wird, wie das Buttersäureferment.

Der Verf. hat directe Versuche angestellt, um die Thatsache festzustellen, dass das Weinsäureferment ohne Sauerstoff sich entwickelt. Er kochte die Flüssigkeit, in welcher weinsaurer Kalk mit seinen Beisätzen sich befand, aus, säete dann — unter Luftabschluss erkaltet — etwas der Keime von einer früheren freiwilligen Gährung des Kalksalzes schleunig hinein und sorgte dafür, dass der Kolben unter stetem Abschluss der Luft war, ausgenommen den Moment der Einsäung der Keime. Man könnte einwenden, dass dieser Moment gerade genügend sei, aber die oben erwähnte Erscheinung lehrt, dass diejenigen Infusorien, welche zu ihrer Entwickelung Sauerstoff bedürfen, verschwinden, wenn das Weinsäureferment auftritt und dass dann die ganze Flüssigkeit mit Kohlensäure imprägnirt und frei von Sauerstoff ist. Es bedarf also gar nicht der Vorsichtsmassregeln für den Luftabschluss. Die Keime für das specifische Weinsäureferment hat die Luft auf dem Kalksalz abgelagert und diese entwickeln sich zu ihrer Zeit erst wenn die übrigen lebenden Wesen den Sauerstoff verzehrt haben.

Bei dieser Gährung der Weinsäure lebt und wächst das Infusorium vom Kohlenstoffgehalt der Weinsäure, vom Stickstoff des Ammoniaksalzes und von den Phosphaten. Es ist also auch diese Gährung, wie die übrigen, kein einfach katalytischer Process; aber sie ist ein zur Zeit un-

:klärtes Phänomen. Denn wenn man auch sieht, dass be-
ufs der Entwickelung die Keime des Infusoriums Kohlen-
toff entlehnen müssen, so ist doch nicht ersichtlich, warum
as Vibrion Gährungserreger ist. Viele Pflanzen und Thiere
rnähren sich durch Aufnahme der ihnen nothwendigen
Bestandtheile von anderswoher, ohne dass sie Gährung er-
regen. Was aber das genannte Infusorium besonders nebst
dem Buttersäureferment auszeichnet, ist dass beide ohne
Sauerstoff leben. Inzwischen meint der Verf., dass die An-
ahl der des Sauerstoffs nicht bedürftigen Gährungserreger,
owohl aus dem Gebiet der Pflanzen wie der Thiere viel
rösser sei als wir vermuthen. Er wird später zeigen, dass
ie ohne Sauerstoff lebenden Infusorien die Fäulnissfermente
ind, und zwar, wenn die Fäulniss an der Luft stattfindet,
ergesellschaftet mit Mucor und anderen auf Kosten des
auerstoffs lebenden Infusorien, wenn sie aber unter Ab-
chluss der Luft stattfindet, allein.

Was die morphologische Beschaffenheit des neuen
Veinsäureferments betrifft, so beschreibt es der Verf. als
Vibrionen von verschiedener, bisweilen $\frac{1}{20}$ Millim. Länge,
ie eine mehr oder weniger schnelle und geschlängelte Be-
wegung haben und sich durch Wandtheilung fortpflanzen.
Jeber ihre chemische Zusammensetzung und eine sie be-
gleitende Art von Fibrin und Farbstoffe verheisst er näch-
tens weitere Mittheilungen; ebenso über die Producte der
Gährung des weinsauren und milchsauren Kalks.

XLVI.

Jeber die Camphene und Isomerien in der Alkoholreihe.

Die neueren Untersuchungen und Betrachtungen **Ber-
thelot's** über diesen Gegenstand (*Compt. rend. t. LV, p.* 496.
544) lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1) Es giebt bekanntlich zwei in der Natur vorkommende Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$, welche der Ausgangspunkt für eine Reihe aus ihnen darstellbarer Verbindungen sein können. Unter diesen Verbindungen sind insonderheit die mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bemerkenswerth, weil sich aus ihnen der ursprüngliche Kohlenwasserstoff nur im veränderten Molekularzustande abscheiden lässt.

Die beiden Kohlenwasserstoffe befinden sich im Terpentinöl und zwar der eine *Terebenthen*, als hauptsächlicher Bestandtheil des Oeles von *Pinus maritima*, der andere, *Australen*, als hauptsächlicher Bestandtheil des Oeles von *Pin. australis*. Aus ihnen lassen sich, indem man sie durch Verbindungen hindurch führt, eine Reihe anderer isomerer Kohlenwasserstoffe darstellen, welche zum Theil auch früher von andern Chemikern gewonnen und untersucht sind. Besonders wichtig sind folgende sechs, denen die Formel $C_{20}H_{16}$ zukommt, während noch eine Zahl polymerer existirt, die man mit dem Namen Polyterebene bezeichnet.

Das *Terebenthen*, welches der Verf. am reinsten und homogen durch Destillation des säurefreien französischen Terpentins im Wasserbad und Vacuo darzustellen gelehrt hat, ist flüssig, siedet bei 161° und besitzt ein Drehungsvermögen $[\alpha j] = 42{,}3^0$ n. L. Mit Chlorwasserstoff für sich liefert es ein Gemenge zweier Verbindungen, $C_{20}H_{16}HCl$, von denen die eine fest, die andere flüssig ist; in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt giebt es eine flüssige $C_{20}H_{16}HCl$ und eine wenig beständige krystallisirte Verbindung $C_{20}H_{16}, 2.HCl$; ähnliches geschieht in essigsaurer Lösung.

Das *Australen* ist flüssig, siedet bei 161° und hat ein Drehungtvermögen $[\alpha j] = 21{,}5^0$ n. R.; sonst verhält es sich namentlich gegen Chlorwasserstoff, genau wie Terebenthen.

2) Behandelt man die campherähnlichen bromwasserstoffsauren oder chlorwasserstoffsauren Verbindungen $C_{20}H_{16}HCl$ sowohl des Terebens wie des Australens mit verschiedenen Agentien, welche den Chlorwasserstoff zu entziehen im Stande sind, so erhält man je nach der Natur der Agentien, der Temperatur u. s. w. verschiedene isomere

Kohlenwasserstoffe, unter denen zwei optisch activ und zwei inactiv sind. Beide sind isomer mit dem zur Verbindung mit Chlorwasserstoff als Ausgangspunkt gedient habenden Kohlenwasserstoff, aber verschieden von diesem und verschieden unter sich. Diese beiden nennt der Verf. Terecamphen und Austracamphen.

Das *Terecamphen*, vom chlorwasserstoffsauren Terebenthen abgeleitet, ist krystallisirt, schmilzt bei 45°, kocht bei 160° (circa), hat ein Drehungsvermögen [αj] = 63° n. L. und verwandelt sich sowohl für sich, als in alkoholischer Lösung durch Chlorwasserstoff wieder vollständig in das homogene Monochlorhydrat, aus dem es abstammt.

Das *Austracamphen* ist krystallisirt und dem Terecamphen in allen Beziehungen ähnlich, nur besitzt es ein Drehungsvermögen [αj] = 22° n. R.

Diese beiden Kohlenwasserstoffe gewinnt man am reinsten (nur mit wenig eines ätherartigen Nebenproductes), wenn die Monochlorhydrate des Terebenthens und Australens mit stearinsaurem Kali in verschlossenem Rohr oder Ballon mit langem offenen Hals bei 200—220° erhalten werden.

Wählt man zur Zersetzung andere neutrale Salze oder Oxyde, so bilden sich Gemenge, in denen besonders die folgenden isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$ vertreten sind:

Das *inactive Camphen* ist bis auf den Mangel eines Drehungsvermögens dem Terecamphen und Austracamphen sehr ähnlich. Unter denselben Bedingungen liefert es mit Chlorwasserstoff keine Bichlorhydrate $C_{20}H_{16}, 2.HCl$ wie Terebenthen und Australen.

Das *Tereben* ist flüssig, siedet bei 160°, ist etwas weniger flüchtig als das vorige und ebenfalls inactiv. Es bildet mit Chlorwasserstoff die schon von H. Deville studirte Verbindung $(2.C_{20}H_{16}) + HCl$.

Ausserdem entstehen noch Polyterebene, unter denen ein flüssiger inactiver Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{24}$ von etwa 250° Siedepunkt und das flüssige *Ditereben*, $C_{40}H_{32}$, von etwa 300° Siedepunkt, welches H. Deville Colophen

nannte, isolirt sind. Die übrigen $C_{20}H_{16}$ sind inactiv, klebrig und sieden jenseits 360°.

Zersetzt man das chlorwasserstoffsaure Terebenthen oder Australen mittelst stearinsauren Baryts, so erhält man Gemenge des activen Terecamphens und inactiven Camphens; mittelst benzoësauren Natrons bildet sich wesentlich inactives Camphen neben etwas activem und neben Tereben; mittelst essigsauren Natrons hauptsächlich Tereben und dessen Polymere; mittelst Aetzkalk wesentlich Tereben und die ganze Reihe seiner Polymeren neben ein wenig inactiven Camphens; mittelst Baryterde hauptsächlich inactives Camphen und etwas Tereben. Kalihydrat wirkt gar nicht unter 250°; weingeistige Kalilösung aber erzeugt bei 180° aus dem Hydrobromür Aether und ein sauerstoffhaltiges bei 210° siedendes Product, welches der Campholalkohol $C_{20}H_{18}O_2$ und sein Aethyläther $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ zu sein scheint.

Demgemäss entsteht das Terecamphen (und Austracamphen?) nur bei der wenigst energischen Einwirkung neutraler Salze bei mässigster Hitze, und der Verf. betrachtet daher dasselbe als normales Zersetzungsproduct des Terebenthenmonochlorhydrats. Die Frage entsteht nun, in welchem molekularen Verhältniss steht das Terecamphen zum Terebenthen, da sie isomer, aber nicht identisch sind.

3) Vergleicht man zunächst das Terebenthen mit dem aus ihm entstehenden krystallisirten Monochlorhydrat (dem sogen. künstlichen Campher), so findet sich keine engere Beziehung zwischen ihnen weder rücksichtlich der Menge des aus dem Terebenthen entstehenden Monochlorhydrats (denn bekanntlich entstehen verschiedene Chlorhydrate, darunter zuweilen gar kein krystallisirtes Monochlorhydrat), noch rücksichtlich ihres Drehungsvermögens. Dagegen scheint beim ersten Anblick das Terecamphen dem Monochlorhydrat des Terebenthens zu gleichen. Aber auch diese sind trotz der äusseren Gleichheit verschieden; denn während der künstliche Campher ein Drehungsvermögen $[\alpha j]$ = 31° n. L. hat, besitzt das Chlorhydrat des Terecamphens ein solches $[\alpha j]$ = 32° n. R.; während das Terebenthen ver-

chiedene Chlorhydrate mit Chlorwasserstoff liefert, giebt das 'erecamphen unter denselben Bedingungen stets nur das ine Chlorhydrat. Es folgt also daraus, da beide isomer nd, dass der Kohlenwasserstoff des künstlichen Camphers n Moment, wo er sich von dem Chlorwasserstoff trennt, einen Molekularzustand ändert und rechts drehend wird.

4) Wird das Chlorhydrat des Terecamphens durch tearinsaures Kali vorsichtig zersetzt, so entsteht wieder das rsprüngliche krystallisirte Terecamphen mit allen seinen Eigenschaften und dieses kann von Neuem die Verbindung nit Chlorwasserstoff eingehen, ohne dass bei deren erneuter Zersetzung das Terecamphen eine Umänderung erlitte. Dieses ist also ein molecular beständiger Atomcomplex.

5) Aehnliche Beziehungen stellen sich heraus zwischen lem Australen $[\alpha j] = 21,5^0$ n. R., dessen Monochlorhydrat $\alpha j] = 12^0$ n. R., dem Austracamphen $[\alpha j] = 22^0$ n. R. und lessen Chlorhydrat $[\alpha j] = 5^0$ n. L.; endlich zwischen dem Camphen und dessen Monochlorhydrat, welche beide krystallisirt und inactiv sind.

Das Camphen stellt gewissermaassen den allgemeineren Molekularzustand des Terecamphens und Austracamphens lar, insofern es die gemeinsamen Eigenschaften dieser beiden Isomeren wiedergiebt, entblösst von Drehungsvermögen.

Der Molekularzustand des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$ hängt also theils ab von den Verbindungen, durch welche er hindurchpassirt ist, theils existirt er auch als ein beständiger.

6) Das Terebenthen ist der Ausgangspunkt für zwei Reihen von Verbindungen:

a) Die Campholreihe, welche einatomig ist, und ihre Hauptglieder im Campholalkohol $C_{20}H_{18}O_2$, dessen Chlorwasserstoffäther $C_{20}H_{17}Cl$ und den Camphenen $C_{20}H_{16}$ hat.

b) Die Terpilreihe, welche zweiatomig ist und die Glieder $C_{20}H_{20}O_4$, $C_{20}H_{18}Cl_2$ und das Terpilen $C_{20}H_{16}$ besitzt.

„Jede dieser Reihe macht eine generelle Gruppe aus, die in secundäre Reihen (Australen, Terebenthen etc.) zerfällt, deren parallele und isomere Glieder sich je zwei und

zwei entsprechen; jede hat als Typus einen inactiven Kohlenwasserstoff: die erste Gruppe das Camphen, die zweite das Terpilen."

„Der natürliche Kohlenwasserstoff, das Tereben, repräsentirt entweder eine Vereinigung dieser beiden generellen Kohlenwasserstoffe, oder einen allgemeineren Molekularzustand, in welchem das Sättigungsvermögen noch nicht fixirt ist. Letzteres geschieht erst, sobald die Substanz in Verbindung mit Chlorwasserstoff tritt."

Zum Schluss bemerkt der Verf., dass die an den Camphenen beobachteten Erscheinungen nicht einzig in ihrer Art dastehen, dass vielmehr an den Derivaten von $C_{10}H_{16}$ sich etwas Aehnliches zeigt. Nach Pasteur existirt der Amylalkohol activ und inactiv und diese beiden Molekularzustände finden sich auch in seinen Derivaten. Wenn einst das active Amylen dargestellt sein wird, dann lassen sich dieses und das Terecamphen eben so wie jetzt das inactive Amylen mit dem inactiven Camphen parallelisiren.

Die bromwasserstoffsauren Verbindungen des Amylalkohols, welche der Verf. neuerdings dargestellt hat, besitzen nach Würtz nicht denselben Molekularzustand, wie der ursprüngliche Amylalkohol, also verändert das Amylen beim Uebergang in die Bromwasserstoffverbindung ebenso wie das Camphen seinen Molekularzustand. Aber es muss noch weiter untersucht werden, ob das Amylen schliesslich zu einem Beharrungszustand gelangt wie das Terecamphen. — Auch der Propylalkohol scheint mehrere isomere Zustände darzubieten, insofern die Eigenschaften des aus dem Kartoffelfusel gewonnenen andere sind als die des vom Verf. synthetisch dargestellen. — Welche von zweien solcher Isomeren die typische und beständige sei, ist eine Frage, die nur durch Experimente zu entscheiden.

XLVII.

Jeber das amerikanische Erdöl. Homologe Kohlenwasserstoffe desselben.

Im Anschluss an die erste Mittheilung über dargetellte Caproylverbindungen aus dem Caproylwasserstoff des merikanischen Steinöls (s. dies. Journ. LXXXVIII, 314) ;eben J. Pelouze und A. Cahours das Resultat ihrer veiteren Untersuchungen. (*Compt. rend. t. LVI, p.* 505).

Cyansaurer Caproyläther, $C_{12}H_{13}C_2NO_2$, wurde durch Wechselzersetzung des Caproyljodürs mit cyansaurem Silberxyd gewonnen. Er bildet sich neben einer krystallinischen Substanz, von der man ihn durch erneute vorsichtige Destillation als den flüchtigeren Antheil trennen kann, und tellt eine farblose in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit dar, die im Geruch dem cyanauren Aethyloxyd gleicht.

Mit wässrigem Ammoniak erstarrt er sogleich zu einer krystallinischen Masse von *Caproylharnstoff*, $C_{14}H_{16}N_2O_2$, velcher glänzende weisse Schuppen bildet, die sich leicht n Alkohol und Aether lösen und daraus in gut bestimmten Krystallen bei freiwilliger Verdunstung aussondern.

Wasser zersetzt den cyansauren Caproyläther in eine ehr zierlich krystallisirte Verbindung, welche wahrscheinich der *Dicaproylharnstoff* ist. Kochende Kalilauge liefert ein alkalisches Wasser, auf welchem ein klares Oel schwimmt. Dieses besteht wohl aus der copulirten Ammoniakbase und geht mit Säuren krystallisirte Verbindungen ein.

Der Caproylalkohol liefert mit concentrirter Schwefelsäure, wie bekannt, die Caproylschwefelsäure, deren Barytsalz in perlmutterglänzenden fettigen Schuppen $C_{12}H_{13}BaS_2O_8$ krystallisirt.

Caproylmercaptan wird durch verdünnte Salpetersäure in eine syrupsdicke Säure verwandelt, die mit Baryt und Bleioxyd krystallisirbare Salze giebt. Man reinigt sie durch Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit siedendem Weingeist, aus welchem sie in krystallinischen glänzenden

Schuppen gewonnen werden. Das Barytsalz besteht aus $C_{12}H_{13}BaS_2O_6$, das Bleisalz aus $C_{12}H_{12}PbS_2O_6$; sie sind also analog den methyl- und äthylschwefligsauren Salzen zusammengesetzt.

Caproylsulfocyanür ist farblos oder schwach bernsteingelb, riecht unangenehm und hat bei 12° ein spec. Gew. = 0,922. Es entsteht, wenn Caproylchlorür und alkoholische Lösung von Schwefelcyankalium in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt werden.

Buttersaures und benzoësaures Silberoxyd liefern mit Coproyljodür neutrale aromatisch riechende Flüssigkeiten, welche ohne Zweifel die entsprechenden Aetherarten des Caproyloxyds sind.

Eine genauere Untersuchung des amerikanischen Erdöls lehrte, dass darin viele Kohlenwasserstoffe, $C_{2n}H_{2n+2}$, enthalten waren, theils von niedrigerem Siedepunkt als der Caproylwasserstoff, theils von höherem. Die Verf. haben ausser letzterem noch folgende abgeschieden:

1) Einen Kohlenwasserstoff, der wenige Grade über 0° siedet und eine gewisse Menge Butylhydrür zu enthalten scheint.

2) *Amylwasserstoff*, $C_{10}H_{12}$, findet sich in manchen Sorten des rectificirten Erdöls in Betrag bis zu $\frac{1}{6}$—$\frac{1}{8}$ des Gewichts. Er ist farblos, leicht beweglich, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, riecht angenehm ätherisch und hat alle Eigenschaften, die man schon am Amylhydrür kennt. Siedepunkt 30°. Spec. Gew. bei 17° = 0,628. Dampfdichte 2,577—2,538 (berechnet 2,535). Er brennt mit rauchloser Flamme und löst ausnehmend leicht Fette auf, kann daher als Leuchtmaterial und Entfettungsmittel vortheilhaft Anwendung finden. — Mit Chlor in mässiger Menge behandelt giebt er Substitutionsproducte und dazwischen eine gewisse Menge *Amylchlorür* von 98—103° Siedepunkt und 3,854 (berechnet 3,721) Dampfdichte.

3) *Oenanthylwasserstoff*, $C_{14}H_{16}$, befindet sich in dem Destillat, welches zwischen 90° und 96° übergeht. Durch

Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, Waschen mit verdünnter Sodalösung und Trocknen über Chlorcalcium erhält man eine klare farblose Flüssigkeit von 92—94° Siedepunkt, welche 0,6995 spec. Gew. bei +16° hat und zufolge ihrer Dampfdichte 3,616 (berechnet 3,522) Oenanthylhydrür ist.

4) *Caprylwasserstoff*, $C_{16}H_{18}$, lässt sich aus dem zwischen 115 und 120° übergegangenen Antheil auf dieselbe Art wie der vorige reinigen und ist dann eine farblose bewegliche Flüssigkeit von 0,726 spec. Gew. bei 15°, 116—118° Siedepunkt und 4,009 Dampfdichte (berechnet 4,015).

5) *Pelargylwasserstoff*, $C_{18}H_{20}$, siedet zwischen 136 und 138°, hat 0,741 spec. Gew. bei 15°, 4,541 (berechnet 4,508) Damfdichte und etwas Citronenähnliches im Geruch.

6) Der *Caprinylwasserstoff*, $C_{20}H_{22}$, siedet bei 160—162°, ist farblos von 0,757 spec. Gew. bei 15° und noch mehr citronenähnlichem Geruch als der vorige. Dampfdichte = 5,040 (berechnet 5,001).

7) Der Kohlenwasserstoff, $C_{22}H_{24}$, — wir wollen ihn *Hendekaylhydrür* nennen, siedet zwischen 180 und 184°, ist farblos, von 0,765 spec. Gew. bei 16°, riecht unangenehmer als die vorigen. Dampfdichte 5,458 (berechnet 5,494).

An diese Kohlenwasserstoffe schliesst sich das Paraffin (oder vielleicht die Paraffine), welches in jedem amerikanischen Erdöl vorkommt. Die Verf. haben sich vorgesetzt, zu erforschen, ob es auch mehrere homologe feste Kohlenwasserstoffe giebt, die dem Paraffin gleichen.

Jeder der oben genannten flüssigen Kohlenwasserstoffe wird durch Chlor angegriffen und das erste Product solchen Angriffs ist das Chlorür des in ihm enthaltenen Alkoholradicals (ob auch von $C_{20}H_{21}$ und $C_{22}H_{23}$?), und man wird daraus die zum Theil noch unbekannten Alkohole darstellen können.

XLVIII.
Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Von

J. G. Gentele.

(Schluss von Bd. LXXXVIII, p. 423.)

E. Von den Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff-Metallen, den Phosphor-, Arsen-, Antimon-Kohlenwasserstoffen.

Wenn in dem Vorhergehenden gezeigt worden ist, dass der bei weitem grösste Theil organischer Verbindungen entweder aus Kohlenwasserstoffen besteht, oder aus Kohlensäuren und Oxalsäuren, worin ein Theil O durch H oder Kohlenwasserstoffe ersetzt ist, so wird es bei Betrachtung der Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffverbindungen *der Metalle noch deutlicher, dass diese Substitution auch hier Statt hat, und diese Verbindungen constatiren vollkommen die bisher entwickelten Ansichten.*

Hierbei ist anzumerken, dass nicht immer die Wasserstoffverbindungen derjenigen Metalle oder Elemente hervorgebracht werden können, deren Kohlenwasserstoffmetalle es giebt, weil die verschiedene Elasticität beider Componenten ein Hinderniss gegen die Verbindungen abgiebt. H und M verbinden sich um so leichter, je flüchtiger M, und C—H der Kohlenwasserstoff um so leichter mit M, je weniger flüchtig C—H ist. Ferner ist unbekannt, in wie weit andere Kohlenwasserstoffe als Supercarbüre von der Form $CH_2 + CH$, worin doch H durch Carbide ersetzt sein können, in den Metallverbindungen den O ersetzen können.

Die Metalle, welche nur im Stande sind, sich mit 1 *Atom O zu verbinden, wie Zn, geben auch nur eine Kohlenwasserstoffverbindung*, z. B. mit $CH_2 + CH = C_2H_3$ nur ZnC_2H_3, entsprechend ZnO. Mit HO wird sich ZnC_2H_3 in

$ZnO + (CH_2 + CH_2) = C_2H_4$, *Methylwasserstoff*, rsetzen. ZnC_2H_3 ist in dieser Form keine Basis, die sich t HO oder einer Säure verbinden kann. Durch Oxyda-n könnte etwa $ZnO + COH + CH_2$, ein Zinkalkoholat, tstehen und eine Verbindung gebildet werden, die z. B. t Schwefelsäure *dieselbe wäre*, wie in der *Formätherschwefel-ure*, aber bei dieser *Oxydation müsste dann alles HO aus n Spiele bleiben.*

Ganz anders kann und muss es sich mit Metallen verhalten, sich mit mehreren Atomen O verbinden. Wenn SnC_2H_3, *'sprechend* ZnC_2H_3, sich oxydirt, so entsteht: 1) aus $SnC_2H_3) + O = SnO + Sn(C_2H_3)_2$, entsprechend $SnO + SnO_2$ er Sn_2O_3. Aufgelöst wie die substituirten Kohlensäuren diess $= 2(Sn_2(C_2H_3)_3) + Sn_2O_3$. Aber hierin ist wieder e bei den substituirten Kohlensäuren, worauf ihre Sätti-ngscapacität beruht $1.Sn_2(C_2H_3)_3$ durch Sn_2O_3 neutralisirt d durch $1.Sn_2(C_2H_3)_3$ ist das Ganze eine Basis, also ein kohol, der nun 3 Atom Säure neutralisirt, als $SnO + Sn(C_2H_3)_2$ nur eines.

Nun muss es noch geben:

$O + SnC_2H_3$, *diess ist eine neutrale Verbindung*; ferner

$$SnO_2 + SnC_2H_3 = 2(Sn_2O_3) + Sn_2(C_2H_3)_2$$

ie Verbindung, die 3 Atome Säure aber auch 3 At. Basen utralisiren wird.

$O_2 + Sn(C_2H_3)_2$, *eine neutrale Verbindung.*

$SnO_2) + Sn(C_2H_3)_2$, eine Verbindung, die 2 At. Säure oder isis neutralisirt.

Tritt zu der Verbindung $SnO_2 + SnC_2H_3$ noch 1 Atom so entsteht daraus

$$SnO_2 + SnOC_2H_3 = 3.SnO_2 + Sn_2(C_2H_3)_2 \text{ u. s. w.}$$

mmt $2(SnC_2H_3)$ blos 1 At. O auf, so entsteht

$$Sn_2O(C_2H_3)_2 = Sn_2O_3 + 2.Sn_2(C_2H_3)_3,$$

schon angeführte Verbindung.

Dass es noch mehrere derartige Verbindungen geben nn, wo in

$SnO + SnO$, O durch C—H,

$Sn_2O_3 + Sn_2O_3$, O durch 1—5 C—H,

$SnO_2 + SnO_2$, O durch 1—8 C—H

ersetzt sein kann, liegt auf der Hand. Sn vertritt hier vollkommen C in $CO + CO$, $CO_2 + CO$, $CO_2 + CO_2$, und wie $CH_2 + CO$, eine Basis im Glykolalkohol, so muss auch

$$Sn(C_2H_3)_2 + SnO \text{ und}$$
$$SnC_2H_3, C_4H_5 + SnO$$

eine Basis sein auch wegen der Gleichung

$$Sn(C_2H_3)_2 + SnO =$$
$$= Sn_2O(C_2H_3)_2 = SnO_3 + 2.Sn(C_2H_3)_3.$$

Viele der möglichen derartigen Zinnverbindungen sind bereits bekannt, aber genauer untersucht sind die *Arsen-, Phosphor-*, und *Antimonverbindungen*, daher sie am besten eine Ansicht über die Kohlenwasserstoffverbindungen der Metalle geben, welche sich mit mehreren Atomen O verbinden können.

Man hat $As(C_2H_3)_2$ = Kakodyl, entsprechend

$$AsH_2, PH_2, NH_2, AsO_2,$$

eine Verbindung, welche keinen basischen oder sauren Charakter hat, sich aber wie $NH_2 = Ad$ wird verhalten können.

Tritt zu $As(C_2H_3)_2$ 1 Atom O, so entsteht daraus $AsO(C_2H_3)_2$, *die substituirte arsenige Säure, das Kakodyloxyd*

$$= AsO_3 + 2.As(C_2H_3)_3.$$

Da 1 At. AsO_3 und 1 At. $As(C_2H_3)_3$ sich neutralisiren, so bleibt $As(C_2H_3)_3$ frei, welches 3 At. Säure neutralisirt, so dass die Salze sind:

$$AsO_3 + As(C_2H_3)_3, As(C_2H_3)_3 + 3 \text{ Atom Säure.}$$

Von diesem Verhältniss kann man auf alle derartigen Verbindungen, z. B. bei Sn zurückschliessen. Das Kakodyloxyd ist daher ein *Aether*, wie Holzäther = $(COH + CH_2) = 3.CH_2 + CO_2$, der nun auch im Alkohol 2 At. HO, oder statt dessen 2 At. Säure aufnimmt, weil von $3.CH_2$ nur $1.CH_2$ durch CO_2 neutralisirt ist.

Wenn der O in dem Kakodyloxyd durch S, Br, J, Cl ersetzt wird, so entstehen die Verbindungen z. B. bei S:

$$AsS_3 + 2.As(C_2H_3)_3, \text{ Schwefelkakodyl,}$$

und bei Einwirkung von HS auf Kakodyloxyd:

$$AsS_3 + 2.As(C_2H_3)_3 + 3.HS, \text{ Kakodylsulfid,}$$

in welchen Verbindungen der H in HS durch M ersetzt

len kann, gerade wie in den Mercaptanen der *Alkohole substituirten Kohlensäuren.*

Treten zu dem *Kakodyloxyd* $AsO(C_2H_3)_2$, d. h. *der sub-irten arsenigen Säure* noch weitere 2 At. O und 1 At. HO u, so geht *sie wie* AsO_3 *in* AsO_5, *so in* $AsO_3(C_2H_3)_2$, HO *ie substituirte Arsensäure, die Kakodylsäure* über, worin 2O ch $2.C_2H_3$ ersetzt sind. Sie ist aufgelöst

$$= 2(As(C_2H_3)_5) + 3.AsO_5 + 5.HO.$$

nämlich 2 At. $As(C_2H_3)_5$ durch 2 At. AsO_5 neutralisirt l, so bleibt 1 At. AsO_5, HO übrig, welche 5 At. Basis neutralisiren muss, indem HO durch MO ersetzt wird. eraus sieht man deutlich, dass Säuren so viel Base MO tralisiren sollen, als sie Atome O halten, CO_2 also 2.MO, ,, 3.MO oder M_2O_3, AsO_5, 5.MO.) Daher ist in CO_2 + CO, HO CO statt Oxyd, HO ebenfalls wie in FeO_2 + 2.FeO.

Auch in diesen Verbindungen lässt sich aller O durch J, Cl, S ersetzen, so dass man z. B. mit S hat:

$$2.As(C_2H_3)_5 + 3.AsS_5 + 5.HS,$$

in wieder der H in HS durch M vertreten werden kann. se Verbindungen sind also vollkommen analog der durch lenwasserstoffe *substituirten* Kohlensäuren, z. B. der igsäure

$$2(CO_2 + COC_2H_3, HO) =$$
$$= 3(CO_2 + C(C_2H_3)_2, 2.HO,$$

die Ursache des HO-Gehaltes dieselbe ist.

So muss es nun auch

1) $SbC_2H_3, 2O = SbO_2C_2H_3 =$
$= Sb(C_2H_3)_3 + 2.SbO_3 + 2.HO$

en, wo der Grund des HO-Gehaltes derselbe ist.

2) $SbC_2H_3 + 4O = Sb(O_4C_2H_3)$ (analog SbO_5) $=$
$= Sb(C_2H_3)_5 + 4.SbO_5 + 15.HO.$

3) $Sb(C_2H_3)_2 + O = SbO(C_2H_3)_2 =$
$= 2.Sb(C_2H_3)_3 + SbO_3$, Aether,

igt als $SbO(C_2H_3)_2$ 1 und als $2.Sb(C_2H_3)_3 + SbO_3$ 3 At. re, entsprechend Kakodyloxyd.

4) $Sb(C_2H_3)_2 + 3O = SbO_3(C_2H_3)_2 =$
$= 2(Sb(C_2H_3)_5) + 3.SbO_5 + 5.HO,$

Säure, die als $SbO_3(C_2H_3)_2$ 1 Atom Basis neutralisiren n.

5) Ferner $Sb(C_2H_3)_3 + O_2 = SbO_2 + (C_2H_3)_3$
$= 3(Sb(C_2H_3)_5) + 2.SbO_5$, Aether, eine Basis, welche in vorstehender Form 5 At. Säure neutralisirt.

6) $Sb(C_2H_3)_4 + O = SbO(C_2H_3)_4 =$
$= 4.Sb(C_2H_3)_5 + SbO_5$, Aether,
eine Basis, die in dieser letzteren Form 3×5 Atom Säure neutralisiren muss. Ist *ein Aether* und *eine Säure mit einander verbunden*, etwa 2 und 6, so ist die Verbindung *neutral*, denn sie ist $5(Sb(C_2H_3)_5) + 5.SbO_3$ *gerade so wie essigsaures Aethyloxyd in seine Componenten aufgelöst*

$$= 2(CO_2 + COC_2H_3, COH + CHC_2H_3) =$$
$$= 4.CO_2 + 2.CH_2 + 2.C(C_2H_3)_2 \text{ ist, } =$$

4 *wirklichen* und 4 *substituirten* Kohlensäuren.

Statt dem O in sämmtlichen diesen Verbindungen kann J, S, Br, Cl eingeführt werden, und bei Ueberschuss z. B. von HS wird der *Schwefelalkohol* oder die *entsprechende Schwefelsäure entstehen*, wie

$SbS_5 + 4(Sb(C_2H_3)_5) + 5.HS$, *Alkohol, in welchem HS durch MS vertreten werden kann, wie in dem Kakodylsulfat etc. Mercaptan.*

Auf ganz analoge Weise verhält es sich mit den Phosphorbasen. Ich brauche wohl nicht anzumerken, dass man statt des Methyls in den Formeln C_4H_5, C_6H_7, H, oder mehrere verschiedene Kohlenwasserstoffe auf einmal einführen kann. So ist Cahours' Phosphomethyliumjodid $=$ $P(C_2H_3)_4, J$, entsprechend PJ_5 und PO_5, *worin* O durch C_2H_3 und J *substituirt ist.* Das Phosphomethyliumoxyd ist

$$PO(C_2H_3)_4 = 4.P(C_2H_3)_5 + PO_5,$$

also ein Aether, der mit 5 At. und vielleicht 15 Säure verbindbar ist.

Hofmann's *Triäthylphosphinoxyd* ist

1) $PO_2(C_4H_5)_3 =$
2) $3.P(C_4H_5 + 2.PO_5$, Aether,

und $+ 5.HO$ Alkohol. Es neutralisirt nach der Formel 1) 1, nach 2) 5 At. Säure. In seinem Triäthylphossulfid ist der O durch S ersetzt u. s. w.

Die Verbindungen $P(C_2H_3)_2$ und $P(C_2H_3)_3$ wurden ausserdem erhalten, letzteres als eine Base wie $N(C_2H_3)_3$, und ebenso mit Säuren verbindbar. Sie kann durch Oxydation in $PO_2(C_2H_3)_3 = 3(P(C_2H_3)_5) + 2.PO_5, 5.HO$ übergehen.

Die Verbindungen

$$2(P(C_2H_3)_5) + 3.PO_5, 5.HO,$$
$$P(C_2H_3)_5 + 4.PO_5 + 3 \times 5.HO,$$

welches Säuren sind, fehlen noch.

Die Verbindungen $NO_2(C_2H_3)_3 + 5.HO$ entsprechend der substituirten NO_5 fehlen noch, wohl wegen der geringen Affinität des O zu N. Aber Cahours' Verbindungen:

$$N(C_4H_5)_4, J_3, \ N(C_2H_3)_4, J_3, \ As(C_2H_3)_4, J_3$$

gehören unfehlbar hierher. Sie sind der Reihe nach:

$$N(C_4H_5)_3, J_2 + (CJH + CHC_2H_3),$$
$$N(C_2H_3)_3, J_2 + CJH + CH_2,$$
$$As(C_2H_3)_3, J_2 + CJH + CH_2,$$

entsprechend $NO_5 + COH + CHC_2H_3$, dem salpetersauren Aethyloxyd. Dass es $N(C_2H_3)O_2$ nicht giebt, dagegen die Jodverbindung *zeigt von einer grösseren Affinität zwischen N und J; dass es aber* NH_3,O_2, PH_3,O_2, SbH_3,O_2 *nicht giebt, ist leicht zu erklären, wenn man das Verhalten* von O theils zu H, theils zu P, Sb *berücksichtigt. So wird es auch schwer halten, die Chlorverbindungen* $Cl(C_2H_3)_2$, $ClO_2(C_2H_3)_3$ etc. *herzustellen,* weil dessen Affinität zu H und zu den Metallen hinderlich ist. Doch müsste freies Chlor z. B. auf $Sb(C_2H_3)_4$ möglicherweise so einwirken, dass $SbCl_5 + Cl(C_2H_3)_4$, oder $SbCl_3 + Cl(C_2H_3)_3 + Cl(C_2H_3)$ u. s. w. entsteht, *eine Sache, welche durch Versuche zu ermitteln ist.*

Wie sich NO_5 durch Erhitzen in $NO_3 + O_2$ zersetzt, so zersetzen sich übrigens obige Verbindungen:

a) $N(C_4H_5)_3, J_2 + CJH + CHC_2H_3$,
b) $As(C_2H_3)_3, J_2 + CJH + CH_2$ in
a) $N(C_2H_5)_2, J + 2(CJH + CC_2H_3, H)$,
b) $As(C_2H_3)_2, J + 2(CJH + CH_2)$.

Aber Jod hat grössere Affinität zu $CH + CH_2$ als As, daher zersetzt sich auch

$$(As(C_2H_3)_2, J) + 2J \text{ in}$$
$$AsC_2H_3, J_2 + CJH + CH_2 \text{ u. s. w.}$$

welche Verbindung As, C_2H_3, J_2 *wieder als das Substitutionsproduct von* AsO_3 anzusehen ist.

Als Aequivalente kann man doch für

$$AsO_5,HO, \ AsO_3(C_2H_3)_2, HO$$

ansehen und so mit allen übrigen. *Die Auflösung in die*

grösseren Formeln macht nur die Ursache ihrer chemisch sauren oder basischen Natur ersichtlich.

Was besonders die Basen

$$NH_4O, Sb(C_4H_5)_4O, P(C_4H)_5O$$

betrifft, so könnte man verleitet werden, sie anzusehen

1) als SbO_5, NO_5, PO_5, *worin* 4 At. O durch H *oder Kohlenwasserstoffe ersetzt sind*, oder

2) als NO_3, SbO_3, PO_3, *worin aller* O *durch* H oder *Subercarbüre ersetzt ist*, als $NH_3, Sb(C_4H_5)_3$ *verbunden mit* HO *oder einem Kohlenwasserstoffoxyd*, d. h. einem Aether z. B.

$$P(C_4H_5)O_4, P(C_4H_5)_3 + COH + CH_2H_3 \text{ analog}$$
$$NH_3 + HO \text{ und analog}$$
$$HNH_2, HO.$$

Ihre Salze sind im leteren Falle z. B. mit Schwefelsäure

$$HAdSO_3, HO$$
$$C_4H_5P(C_4H_5)_2SO_3 + COH + CHC_2H_3$$

letztere Verbindung würde offenbar auch entstehen aus

$$C_4H_5P(C_4H_5)_2SO_3, HO + HO, COH + CHC_2H_3 \text{ Alkohol.}$$

wenn auf das Gemisch wasserentziehende Körper einwirken, die sonst keine andere Zersetzung bewirken können.

Mit wässrigen Alkalien gekocht zersetzt sich wahrscheinlich

$$C_4H_5P(C_4H_5)_2SO_3 + COH + CHC_2H_3$$

in $C_4H_5P(C_4H_5)_2SO_3 + KO + COH + CHC_2H_3, HO$

und mit Schwefelsäure in die Doppelverbindung

$$COH + CHC_2H_3, SO_3 + SO_3HOC_4H_3P(C_4H_5)_2$$

welche analog

$$COH + CHC_2H_3SO_3 + SO_3, HOHAd$$

dem ätherschwefelsauren Ammoniak ist.

Erstere Ansicht, dass $P(C_4H_5)_4O$ von der substituirten Phosphorsäure abzuleiten ist, und so auch **NH_4O von NO_5** ist aber *nicht annehmbar;* denn löst man die **Componenten auf** in

$$2.(NH_5 + NO_5) =$$
$$= (NH_5 + NO_5) + 3.NH_5,$$

so müsste die Verbindung 3 Atome **oder 15 Atome Säure** neutralisiren, sie neutralisirt aber nur **5 Atome Säure.** *Die vorhergehende Annahme 2 hat also die grössere Wahrscheinlichkeit für sich.*

Was die von Hofmann und von Cloëz neuerdings dargestellten Doppelbasen betrifft, welche sich vom Aethylen C_4H_4 ableiten, insofern sie ans demselben dargestellt wurden, nach Hofmann *Aethylen-Diamin*

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N_2$$

nach Cloëz *Formenamin*

$$\left.\begin{matrix} C_2H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ferner Hofmann's *Diaethylendiamin*

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

nach Cloëz *Acetenamin*

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ferner die Basen von Hofmann

$$\left.\begin{matrix} P(C_4H_5)_3 \\ C_4H_4'' \\ H \end{matrix}\right\} O_4 \text{ einatomige Base}$$

$$\left.\begin{matrix} P(C_4H_5)_3H \\ C_4H_4 \\ P(C_4H_5)_3, H \end{matrix}\right\} O_4 \text{ zweiatomige Base, und}$$

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} P(C_4H_5)_3, H \\ C_4H_4'' \end{matrix}\right\} O_2 \\ N(C_4H_5)_3, H\} O_2 \end{matrix}\right\} \text{gemischte 2 atomige Basis}$$

so ist bei ihrer Entstehung ganz und gar ausser Acht gelassen worden, dass durch Behandeln von $C_4H_4Br_2$ *mit essigsaurem Silberoxyd essigsaures Glykol gebildet wird* $= (CH_2 + CO) + (CO_2 + COC_2H_3)$. *Dieses Zerfallen von* $C_4H_4Br_2$ *in Glykol hat mit Ammoniak gleichfalls Statt; es entsteht aber statt des mit der Essigsäure verbundenen Glykols das mit der Bromwasserstoffsäure verbundene Glykolamid.*

$CH_2 + CAd.$ nach der Gleichung

$$C_4H_4Br_2 + 2.NH_3 =$$
$$= 2.(CH_2 + CAd) + (2.HBr)$$

Das als Doppelbase betrachtete Aethylen-Diamin

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ ist also}$$

Glykolamid $CH_2 + CAd$, *und keine Doppelbasis.* Auch muss es gelingen, durch zweckmässige Oxydation daraus $CH_2 + CO,HO$; $COH + CO$ und $CO_2 + CO,HO$ darzustellen, *welches letztere von Hofmann erreicht wurde.*

Die Bildung einer Base, welche $(C_4H_4)_2, H_2, N_2$ (Hofmann's *Diaethylendiamin*) *enthält, gehört wohl zu den unmöglichen Vorgängen, indem Carbide von der Formel* $CH_2, 2.CH_2$ und $CH + CC_2H_3$ *nicht ein Super-Carbid* $(CH_2 + CH)$ und $(CH_2 + CC_2H_3)$ *substituiren können.* Dagegen werden alle die die dem *Aethylendiamin entsprechenden Basen, worin* NH_2 *durch* $NHC_2H_3, N(C_2H)_3$ u. s. w. *ersetzt ist, existiren, und von diesen hat auch Würtz schon einen grossen Theil hergestellt.*

Das Diaethylendiamin von Hofmann ist wahrscheinlich das Amid des Glykolalkohols

$$CHC_2H_3 + CO,HO =$$
$$= CHC_2H_3 + CAd,$$

oder aber vielleicht was ganz mit $(C_4H_4)_2H_2N_2$ übereinstimmt $CC_2H_3 + CAd$, *das Amid des Alkohols der Kohlenoxydreihe* $CC_2H_3 + CO$. *Dieses wäre dann auch Cloëz' Acetamin.*

Bei der Entstehung dieser Basis bildete sich auch ein Nebenproduct $C_8H_{10}N_2$, das nur 1 Atom Säure neutralisirte; diese Basis ist offenbar $(CHC_2H_3 + CAd) + (CHC_2H_3 + CCy)$ das *Glykolamid* des Alkohols $CHC_2H_3 + CO,HO$ verbunden mit dem *Cyanglykol. Es sind diess Verbindungsweisen, auf welche ich sofort kommen werde.*

Hofmann hatte gefunden, dass sein Triaethylphosphin mit $C_4H_4Br_2$ *das Bromür einer Base* $C_{16}H_{19}PBr_2$ *erzeuge, welches er* $(C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P, Br$ schreibt. Hierbei will ich anmerken, dass ein Bromsalz der Verbindung

$$P(C_4H_5)_3 = P(C_4H_5)_3 + HBr$$

sein müsste, aber ein Amid davon, z. B. die dem Oxamid entsprechende Verbindung müsste sein

$$(CO_2 + CP(C_4H_5)_2) + (COH + CHC_2H_3)$$

oder gar nicht entstehen können.

Bei der Bildung der erwähnten Basis von Hofmann geht

er dieselbe Zersetzung des Triäthylenphosphats mit dem Aethylen-omür vor sich wie zwischen Ammoniak und Aethylenbromür $_{\iota}H_4Br_2$. Es bildet sich das Glykoläthylphosphid neben :m Glykolbromür und dem Bromür ($CBrH + CHC_2H_3$) so ıss seine *Verbindung* $C_{16}H_{19}P, Br_2$ *eigentlich ist:*

$$CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + (CBrH + CHC_2H_3) + CH_2 + CBr,$$

tstanden nach der Gleichung

$$C_4H_4Br_2 + P(C_4H_5)_3 =$$
$$= CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + C_4H_5, Br + CH_2 + CBr.$$

Aus dieser Base nun fällen Silbersalze die Hälfte des Broms, lem entsteht

$$CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + COH + CHC_2H_3 +$$
$$+ CH_2 + CBr + \text{(der Säure des Silbersalzes.)}$$

Aber Silberoxyd bildet damit die einatomige Basis

$$CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + COH + CHC_2H_3, HO +$$
$$+ CH_2 + CO, HO.$$

$$= \left.\begin{matrix} (C_4H_5)_3, H \\ C_4H_4'' \\ H \end{matrix}\right\} O_4 \text{ nach Hofmann's Schreibweise.}$$

Diese Basis ist das Glykol-Aethyl-Phosphid verbun-ən mit einem Alkohol und mit dem Glykolalkohol. Bei ər Verbindung mit Säuren vertritt $COH + CHC_2H_3 =$ $_4H_5,O$ das Atom einer Säure. Wahrscheinlich ist es doch, ass in dieser Basis das Atom HO des Glykol-Alkohols sich benfalls durch eine Säure vertreten lassen wird, und ausser-em beide HO Atome durch MO.

Das Bromür dieser Base nun

$$CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + (CBrH + CHC_2H_3) +$$
$$+ CH_2 + CBr$$

iebt mit mehr Triäthylphosphin das Bromür der *vermeintli-ıen zweiatomigen Basis von Hofmann, nach folgender Glei-ıung:*

$$(CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + CBrH + CHC_2H_3 +$$
$$+ CH_2 + CBr) + P(C_4H_5)_3 =$$
$$= 2.(CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + CBrH + CH(C_2H_3))$$

so: $CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + CBrH + CHC_2H_3$

ıtsprechend

$$CH_2 + CAd + BrC_4H_5;$$

Es ist die Basis also selbst

$$CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + COH + CHC_2H_3, HO$$

wieder der mit dem Glykoläthylphosphid verbundene Alkohol $COH + CHC_2H_3, HO$, *der in den Salzen dieses Amids oder Phosphids die Stelle des* HO *vertreten wird, während er hier die Stelle einer wasserhaltigen Säure einnimmt. Dass diess die rechte Zusammensetzung sei, wird man finden, indem in den neutralen Salzen z. B.* $CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + COH + CHC_2H_3, SO_3$ *kein* HO *sich durch* MO *ersetzen lassen wird; und dass diese Verbindung dieselbe ist, wie wenn* $CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + SO_3, HO$ *die Aminsäure sich mit dem Aether* $C_4H_5, O = COH + CHC_2H_3$ *verbindet, liegt auf der Hand.* Hier hat diese Vertretung des HO *durch den Aether schon im Voraus Statt gefunden.*

Hieraus geht aber hervor, dass die Basis

$$\left.\begin{array}{r} P(C_4H_5)_3, H \\ C_4H_4 \\ P(C_4H_5)_2 H, \end{array}\right\} O_4$$

ohne allen Grund zweibasisch genommen wurde.

Wendet man zur Zersetzung des Bromürs der ersten Base statt des Triäthylphosphins, Ammoniak, oder ein anderes demselben entsprechendes substituirtes Ammoniak an, z. B. $NH(C_2H_3)_2$, *so ist der Erfolg derselbe. Es entsteht aber neben dem Glykoläthylphosphid-Aethyl-Bromür ein entsprechendes Glykol-Amid-Aethyl-Bromür, so z. B. nach folgender Gleichung* aus

$$(CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + CBrH + CHC_2H_3 +$$
$$+ CH_2 + CBr) + N(C_2H)_3 =$$
$$= (CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + CBrH + CHC_2H_3) +$$
$$+ (CH_2 + CN(C_2H)_2 + CBrH + CH_2)$$

und daraus die Base

$$CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + COH + CHC_2H_3, HO +$$
$$+ CH_2 + CN(C_2H_3)_2 + COH + CH_2, HO.$$

Dieses ist eine *geschichtete* Basis, *welche 2 Atome Säure neutralisiren muss, welche die Stelle von* HO *einnimmt. Vielleicht sind diese Basen isomorph und nicht geschichtet, und können daher getrennt werden.* Es ist indessen zu vermuthen, dass mit Ammoniak die Basis

$$(CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + COH + CHC_2H_3, HO) +$$
$$+ CH_2 + CAd + HO + HO$$

nicht entsteht, sondern dass diese 1 Atom HO weniger ent-

ält, aber die Salze z. B.

$$(CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + COH + CHC_2H_3, SO_3) + \\ + CH_2 + CAd + HO, SO_3$$ sind.

Das von ihm untersuchte Dichlorür muss

$$(CH_2 + CP(C_4H_5) + CClH + CHC_2H_3) + \\ + CH_2 + CAd, HCl,$$

nd das Platinsalz

$+ 2.PtCl_2$ sein,

ie Stelle des HO in der Basis vertretend, wenn O in der-elben durch Cl ersetzt worden ist so dass man hat:

$$CH_2 + CP(C_4H_5)_2 + CClH + CHC_2H_3, PtCl_2 + \\ + CH_2 + CAd, HCl + PtCl_2;$$

Dass die übrigen Bromüre z. B. $C_6H_6Br_2$, und selbst as Glycerin-Bromür die homologen Verbindungen geben 'erden, ist klar. Ueberhaupt alle Glykoläther, in denen) durch Br, Cl u. s. w. ersetzt ist, werden entsprechende asen geben, *wovon nur die mit Recht Doppelbasen werden ge-annt werden, die von einem Doppel-Glykol abstammen, z. B. von*

$$CH_2 + CO + CHC_2H_3 + CO, 2.HO$$

ler worin zwei dem Amid NH_2 *homologe aber verschiedene Ver-ndungen den O vertreten.*

Die Beschaffenheit der meisten organischen Basen ist un im Verlauf dieser Arbeit entwickelt worden. Ich muss och die Entstehung einiger anführen, woraus hervorgeht, *ass auch* N *im Stande ist, in organischen Verbindungen einfach* [*zu ersetzen.*

Wenn das *Fune* $C_{12}H_6 = (CHC_2H_3 + C(C_4H)_2)$ ist, so ist

o. 1) $CH_2 + CONO_3 + C(C_4H)_2 + CH =$
$= CH_2 + CO, C(C_4H)_2 + CH)NO_3 =$ *Nitrofune*, ein *ılpetrigsaurer Alkohol* (oder $COC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_3$) und

o. 2) $CH_2 + CO, NO_3 + C(C_4H)_2 + CO, NO_3$

in *doppelt salpetrigsaurer Glykoläther = Binitrofune.*

Durch Reduction entsteht aus 1

o. 3) $CNC_2H_3 + C(C_4H)_2$ das *Azodifune* entsprechend
$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$ *ein Aether.*

Durch Behandeln mit Salpetersäure entsteht aus 3

o. 4) $C(H_2 + CN) + C(C_4H)_2 + CO, NO_3$

as *Binitrazodifune*, entsprechend

1) $CO(C(C_4H)_2 + CN) + CH_2, NO_3$, oder
$CO(C_2H_2N) + C(C_4H)_2, NO_3$

einem salpetersauren Alkohol.

Ebenso entsteht daraus

No. 5) $(C(C_4H)_2 + CN) + CH_2 + CO, NO_3 +$
$+ CNC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_3$

das Nitrazodifune, eine Verbindung von 3 und 4 zu gleichen Atomen als salpetrigsaure Aether.

Durch Behandeln mit Kali entsteht aus 1 weiter

No. 6) $CNC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$

ein *Alkohol, das Azoxydfune, welches durch* NO_5 *wie Verb. 3 die Verb. 5 liefert, wovon 3 der Aether ist.*

Verbindung 5 giebt durch disponirten H, mit HS unter Fällung von S des *Funidin* = No. 7.

No. 7) $C(N, HC_2H_3) + C(C_4H)_2$ oder
$C(C_4H)_2 + C(NH, C_2H_3)$.

Dieselbe Verbindung giebt das Azodifune oder Nr. 6 mit HS, HAd. Es ist das Glykolamid vom Fune oder der Carbolsäure, entsprechend $CH_2 + CN(HC_2H_3)$ oder $CH_2 + CAd$.

Die Reduction des *Stickstoff-Alkohols hierdurch in einen Glykol-Alkohol und die Bildung des Amids* NHC_2H_3, *die Stelle von O vertretend, sowie die Färbungen des Funidins durch Chlor lassen schliessen, dass bei gewissen Oxydationen des Anilins dieselben Producte entstehen, wie aus Funidin.*

$$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2 + O = CNHC_2H_3 + C(C_4H)_2 + HO.$$

Verbindung No. 4, das *Binitrazodifune*

$CO(CH_2 + CN) + C(C_4H)_2, NO_3$, entsprechend
$CO(CH_2 + CH) + C(C_4H)_2, NO_3$, geht

mit *überschüssigem* HS, HAd *in*

No. 8) $CAd(CH_2 + CN) + C(C_4H)_2$ über,

oder in das sogenannte Diphänin, welches nun obgleich 2At. N *haltend, nur 1 Atom Säure neutralisiren kann.*

Verbindung No. 2, das *Binitrofune,*

$CH_2 + CONO_3 + C(C_4H)_2 + CO, NO_3$,

giebt ferner nach dem Auflösen in Weingeist und Behandeln mit HS das sogenannte Nitranilin

No. 9) $CH_2 + CAd + C(C_4H)_2 + CO, NO_3$

welches also nicht mit dem Anilin *homolog ist. Es verbindet sich mit Säuren was ohne Abscheidung von* HO *erfolgen muss.*

Mit Chlorcyan und HO giebt Nr. 9 das *Nitranilin*, *den sogenannten Nitranilinharnstoff*, No. 10.

No. 10) $CH_2 + CAdCyO, HO + C(C_4H)_2 + CO, NO_2$

welche Verbindung also kein Harnstoff ist, und

No. 11) *Binitromelanilin*

$$CH + CAd + C(C_4H)_2 + COCy + NO_3 +$$
$$+ CH + CAd + C(C_4H)_2 + COH + NO_3$$

welches also eine Basis sein muss, ein substituirtes Kohlenoxyd-Amid mit einem Alkohol.

Aus diesen Zersetzungen sieht man auch, welche Bewandniss es mit den Substitutionen von NO_4 hat. Die Nitroessigsäure würde so werden

$$CH_2 + CO, NO_3 + CO_2 + CO, HO,$$

ein Glykolalkohol, der mit der Säure NO_3 u. $CO_2 + CO, HO$ verbunden ist. Es wäre eine *Glykoläthersäure*, welche *ohne Zweifel mit* HS, HAd *behandelt die Verbindung*

$$CH_2 + CAd + CO_2 + CO, HO$$

geben würde.

Wie schon oben angeführt wurde, ist die Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure eine andere, da 2 Atome SO_3 blos 2 Atome O abgeben, wie NO_5, und dann 2 Atome SO_2 bleiben; bei der Funeschwefelsäure muss das Product

$$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2 + 2.SO_3 =$$
$$= COC_2H_3 + C(C_4H)_2, SO_2 + SO_2, HO$$

werden; ein *saurer schwefligsauer Carbolsäure-Aether.* Wenn Laurent durch Kochen dieser Verbindung mit NO_5, neutralisiren mit HAd, und Behandeln mit HAd, HS daraus Anilinschwefelsäure darstellte, so ist seine Verbindung

$$C_{12}(NO_4)H_5, 2.SO_3$$

wohl $COC_2H_3 + C(C_4H)_2, SO_3 + SO_2, NO_3, HO$

gewesen, welche erst in

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, SO_3 + SO_3HO, HAd$$

zerfällt, und dann wohl mit HS,HAd in

$$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2, HOSO_3 + SO_3HOHAd,$$

d. h. in *schwefelsaures Anilin* + *schwefelsaures Ammoniak übergeht, wovon letzteres durch andere Basen ausgetrieben wird, wenn* sie HO ersetzen. Es ist identisch mit anilinschwefelsaurem Ammoniak.

Schliesslich will ich noch zeigen, wie meine Theorie von den Kohlenstoffverbindungen, wobei man die Existenz der *Glykolalkohole* und *Derivate, nach meiner Ansicht annimmt, so wie die der reducirten Aldehydsäuren sich ganz leicht zur Erklärung ganz verwickelter Vorgänge anwenden lässt, und zwar bei Zersetzungen, deren Ursache noch nicht erklärt worden ist.*

Fr. Müller und A. Strecker stellten die *Vulpinsäure* dar, und fanden dass sie *einbasisch sei, und die Zusammensetzung* $C_{38}H_{14}O_{10}$ *habe.* Sie zersetzt sich mit *Barytwasser gekocht* in *oxalsauren Baryt und das Salz der Säure* $C_{16}H_8O_4$, d. h. *in Alphatoluylsäure und in Methylalkohol.* Beim Kochen mit Kalilauge giebt sie *Oxytoluylsäure* $C_{32}H_{16}O_6$ und *Methylalkohol, Oxalsäure und Kohlensäure.*

Die Bildung der *Alphatoluylsäure* $CO_2 + COC_{14}H_7, HO$ oder der Oxytoluylsäure

$$COH + COC_{14}H_7 + CO_2 + COC_{14}H_7, HO$$

die Aldehydsäure derselben Säure, beweist, dass in der Vulpinsäure das Glied $CO + COC_{14}H_7$ *enthalten ist, entsprechend dem Benzil* und $CO + COC_{14}H_7$, *ein Glykolaldehyd. Wird O durch Zersetzung von HO disponirt, so entsteht* $CO_2 + COC_{14}H_7$; *geschieht diess aber nicht, so wirkt Kali so wie auf alle Glykolaldehyde, es entsteht die Aldehydsäure, welche der Kohlensäurereihe angehört, indem beide Bestandtheile des* HO *aufgenommen werden.*

$$2.(CO + COC_{14}H_7 + KO, HO =$$
$$= COH + COC_{14}H_7 + CO_2 + COC_{14}H_7, KO.$$

Wenn nun in der Vulpinsäure $C_{38}H_{14}O_{10}$

$$2.(CO + COC_{14}H_7) = C_{32}H_{14}O_4$$

angenommen werden, so bleibt übrig, die Bestandtheile 6 CO *aufzufinden, die darum die Bildung der Oxalsäure und des Methylalkohols* $COH + CH_2, HO$ *veranlassen sollen.* Sicher ist, dass 6 CO dazu nicht geeignet sind. *Vielmehr ist es höchst wahrscheinlich, dass der Säure die theoretische Formel*

$$(COC_{14}H_7 + 2.CO) + (COC_{14}H_7 + 2.C_2O)CO_2 + CO, HO.$$
$$= C_{38}H_{15}C_{10}$$

zukomme, wornach sie eine Glykos-Aldehyd-Oxalsäure ist, und hier haben wir ein Glykos-Aldehyd, worin C_2O *wieder* CO *vertritt, wie bei der Rhodizonsäure gegenüber der Oxalsäure es der Fall ist.* Bei der Einwirkung von Baryt, wenig Base im Ueber-

ıuss, wird die Oxalsäure entzogen und es zersetzt sich
' Rest

$$CO + COC_{14}H_7 + CO + COC_{14}H_7 + 2.C_2O$$
$$\text{mit } 4.BaO, HO$$
$$2.(CO_2 + COC_{14}H_7) + COH + CH_2 + CO_2 + COH, BaO$$

von die *Ameisensäure* übersehen worden sein wird. Bei
: Einwirkung von *Kali* wird ebenfalls die *Oxalsäure* ent-
;en, und während

$$2.CO + COC_{14}H_7 + HO, KO \text{ in}$$
$$COH + COC_{14}H_7 + CO_2 + COC_{14}H_7, KO$$

ərgeht zersetzt sich

$$2C_2O + 3.HO, KO \text{ in}$$
$$COH + CH_2 + 2.CO_2,$$

ıer entsteht *hier statt der Ameisensäure Kohlensäure.* Erfolgt
Zersetzung zur Hälfte nach a und *zur Hälfte nach* b, so
t ohne Zweifel *keine Ameisensäure und* CO_2 *auf*, sondern
't deren Oxalsäure.

Die *Oxytoluylsäure* sowohl als *die Alphatoluylsäure muss mit*
'direnden Körpern Benzoësäure und Bittermandelöl geben können,
n das in ihnen enthaltene Supercarbür $C_{14}H_7$ ist $CH_2 + CC_{12}H_5$
l dieses $+ 4O = CO_2 + COC_{12}H_5, HO + HO$. Wenn eine
ınverbindung dieselbe Alphatoluyl-Säure geben soll, so ist es

$$C_{14}H_9 = CN + CC_{14}H_7;$$

ıe *isomere Säure ein Glykolaldehydalkohol ist sowohl*

$$CO + COC_{12}H_5 + CH_2 + CO, HO$$
$$CO_2 + CO, C_{12}H_5 + COH + CO, HO$$

l eine mit der Oxytoluylsäure isomere Säure ist

$$COC_{14}H_7 + CHC_{14}H_7, CO_2, + CO_2HO,$$

che alle ohne Zweifel existiren.

XLIX.
Notizen.

1) Thallium als Begleiter von Cäsium und Rubidium in Mineralwässern.

Die „Neue Frankfurter Zeitung" No. 183 vom 4. Juli d. J. enthält folgendes Referat über einen im physikalischen Vereine zu Frankfurt a. M. gehaltenen Vortrag des Herrn Prof. Böttger.

„Bisher war man im Zweifel, welcher Platz dem neu entdeckten Metalle Thallium im chemischen Systeme anzuweisen sei, indem dasselbe eines Theils zu den Alkalimetallen hinneigte, anderen Theils dem Blei sehr nahe stehend, zu den sogenannten Schwermetallen zu gehören schien. Sein Vorkommen in der Natur schien sich lediglich auf einige wenige Schwefelkiese zu beschränken, durch deren Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation es spurenweise in den sogenannten Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabriken gelangte. Hier ward es bekanntlich von dem Engländer Crookes auf spectralanalytischem Wege entdeckt, aber erst von dem französischen Chemiker Lamy als ein eigenthümliches neues Metall erkannt, in reinem Zustande dargestellt und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften näher erforscht. Prof. Böttger theilte hierauf einige Verfahrungsweisen mit, wie dasselbe aus dem Flugstaube und aus dem Bleikammerschlamme jener Fabriken am leichtesten zu gewinnen sei, und gelangte bei seinen ununterbrochen fortgesetzten Untersuchungen über diesen Elementarstoff zu der Ueberzeugung, dass derselbe in der Natur sicherlich weit verbreiteter, als man seither angenommen, vorkommen müsse. In der am 27. Juni abgehaltenen Sitzung theilte derselbe in der That mit, dass es ihm gelungen sei, *das Thallium als einen fast steten Begleiter des Cäsiums und Rubidiums in verschiedenen salinischen Mineralwässern unzweifelhaft nachzuweisen.* Die chemische Analyse eines von unseren Conditoren häufig zu Kältemischungen benutzten, mit den Namen „Eissalz" bezeichneten Salzgemisches gab Veranlassung zu dieser in-

teressanten Entdeckung. Unter Eissalz hat man das aus Nauheim stammende Badesalz oder Mutterlaugensalz zu verstehen, d. h. ein Salzgemeng, welches besonders leicht in der Winterkälte sich aus dem Wasser absondert, aus welchem bereits das reine Kochsalz in der Wärme gewonnen worden war. Dieses Mutterlaugensalz besteht nach Prof. Böttger's Untersuchung der Hauptmasse nach aus Chlorkalium und Chlormagnesium, untermengt mit etwas Chlornatrium. Dasselbe ist ausserordentlich zerfliesslich und ähnelt in seiner Zusammensetzung sehr dem sogenannten „Abraumsalz“ und dem in Stassfurt vorkommenden „Carnallit“. Da in diesen beiden bereits die Anwesenheit von Cäsium und Rubidium durch Prof. Erdmann constatirt worden, so lag die Vermuthung nahe, es möchten diese 2 neuen Alkalimetalle auch in dem Nauheimer Badesalze enthalten sein. In der That ist nach Prof. Böttger's Untersuchung dieses letztere Salz das *wohlfeilste, ergiebigste* und folglich *geeignetste* Material zur Gewinnung von *Cäsium* und *Rubidium*. Beide Metalle sind nebst dem *Thallium* als Chlorverbindungen darin enthalten. Auch im *Orber* Badesalze ist es Prof. Böttger gelungen, nebst Cäsium und Rubidium, Spuren von *Thallium* nachzuweisen. Da die Platindoppelsalze der genannten Alkalimetalle (besonders das Thalliumplatinchlorid) in Wasser äusserst schwerlöslich sind, so eignet sich das Platinchlorid vorzugsweise zur Abscheidung derselben aus den betreffenden Soolen. Eine ausführlichere Abhandlung über die Entdeckung des Thalliums in verschiedenen salinischen Mineralwässern, sowie über die Isolirung des Thalliums aus seiner Verbindung mit Cäsium und Rubidium, gedenkt Prof. Böttger demnächst zu veröffentlichen. Da das Oxyd des Thalliums leichtlöslich und ätzend ist, das kohlensaure Thalliumoxyd gleichfalls löslich und alkalisch reagirend, das phosphorsaure Thallium in Wasser löslich, der Thalliumalaun octaedrisch krystallisirt, das Thallium, wie wir gesehen, als Begleiter des Kaliums, Natriums, Cäsiums und Rubidiums auftritt, so dürfte die oben ausgesprochene Behauptung, dasselbe gehöre zu der Klasse der Alkalimetalle, hinreichend gerechtfertigt erscheinen.“

In einem Schreiben vom 5. Juli giebt mir Herr Prof.

Böttger noch folgende interessante Mittheilungen über diesen Gegenstand.

„Ich freue mich, Ihnen jetzt auch mittheilen zu können, dass es mir gelungen ist, das Thallium von dem Cäsium und Rubidium (mit welchem es in *verschiedenen salinischen Wässern gleichzeitig vorkommt*) auf ganz einfachem Wege zu scheiden. Versetzt man nämlich, meinen Beobachtungen zufolge, eine in der Kälte bereitete wässrige Lösung verschiedener sogenannter Mutterlaugensalze salinischer Wässer (deren Hauptbestandtheil Chlorkalium ausmacht, z. B. das von Nauheim, Orb u. s. w.) mit einer *unzureichenden* Menge Platinchloridlösung, so sieht man zunächst einen *ganz blassgelben* Niederschlag entstehen, der nach wenigen, nicht selten schon *nach* 4 *bis* 6*maligen* Auskochungen mit circa dem 3*fachen Volumen* destillirten Wassers, im Spectralapparate neben der noch nicht ganz entfernten Kaliumlinie, ganz scharf die schöne smaragdgrüne Thalliumlinie, ferner die Cäsium- und Rubidiumlinien (*besonders schön bei Mitanwendung einer Wasserstoffgasflamme* statt der Leuchtgasflamme) auf das brillanteste hervortreten lässt.*)“

„Kocht man diesen gelben Niederschlag, diese Verbindung von Chlorkalium-, Cäsium-, Rubidium-, und Thallium-Platinchlorid, mit schwacher Kalilauge, der man während des Kochens *einige wenige Partikel* unterschwefligsauren Natrons zufügt, so erfolgt ganz schnell eine vollständig klare Auflösung. Versetzt man diese hierauf mit etwas Cyankalium, kocht das Ganze von neuem einige Minuten lang und leitet dann durch die Flüssigkeit einen Strom gewaschenes Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich alles Thallium (besonders leicht nach einigen minutenlangen Erhitzen) in Gestalt von flockigen, sich am Boden des Gefässes schnell zusammenballenden Schwefelthallium ab, nach dessen Ueberführung in das Sulfat und Einlegen einer Stange Zink darin, das reine Metall abgeschieden wird. Ich freue mich, der Erste gewesen zu sein, der das Thallium als einen fast

*) Eine Probe des Niederschlags, welche ich der Güte des Hrn. Prof. Böttger verdanke, zeigt die Thalliumlinie neben den Linien von Cäsium, Rubidium und Kalium in ausgezeichneter Schönheit auch in der Bunsen'schen Leuchtgasflamme. Erdmann.

steten Begleiter des Cäsiums und Rubidiums in Salzsoolen erkannt, und hoffe ich in Kurzem, einen etwas ausführlicheren Aufsatz darüber in die Oeffentlichkeit gelangen zu lassen."

Diesen Mittheilungen meines verehrten Freundes will ich in Bezug auf die Stellung welche das Thallium zu den übrigen Metallen einnimmt, eine Bemerkung anschliessen.

Die alkalische Natur des Thalliumoxyds und seiner Uebereinstimmung mit Kali und Natron ist in der That überraschend, nur das kohlensaure Thalliumoxyd stimmt insofern mit den kohlensauren Salzen nicht überein, als es nach meiner Erfahrung durchaus nicht alkalisch reagirt. Hierauf gründet sich folgender einfache Versuch. Schreibt man mit einem Stücke Thallium auf rauhes Papier so laufen die metallisch glänzenden Züge bald gelb an und äusssern alkalische Reaction. Legt man ein feines genässtes Curcumapapier darauf, so erscheinen sofort die Züge gelbbraun auf dem gelben Papier. Dasselbe geschieht, sobald man auf Curcumapapier schreibt und die Züge nach einiger Zeit mit Wasser befeuchtet. In dem Maasse aber als das Thalliumoxyd Kohlensäure anzieht, verblassen die gerötheten Schriftzüge, und nach kurzer Zeit sind sie vollständig verschwunden. Schwefelwasserstoff auf das befeuchtete Papier geleitet lässt sie wieder mit dunkelbrauner Farbe hervortreten. Bald aber verschwinden auch die Züge des Schwefelthallium an der Luft, wenn man nur Sorge trägt das Papier feucht zu halten, indem das Schwefelthallium sich an der Luft zu schwefelsaurem Thallium oxydirt.

Auf den ersten Blick scheinen Thalliumoxyd und Bleioxyd wenig Aehnlichkeit zu besitzen, indessen liegt die Verschiedenheit doch vorzüglich darin, dass das Bleioxyd n Wasser unlöslich ist, und die Lösungsmittel desselben, nsofern sie Säuren sind, seine basischen Eigenschaften durch Sättigung vernichten. Es giebt aber ein Lösungsmittel des Bleioxyds welches nicht sättigend wirkt, es ist diess die wässrige Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Diese bildet bekanntlich wenn sie mit Bleioxyd gekocht wird eine stark alkalische Lösung von basischem Salze zum Beweise dass

nur die Unlöslichkeit des Bleioxyds in Wasser unter den gewöhnlichen Umständen uns hindert die alkalische Natur des Bleioxyds wahrzunehmen. Erdmann.

2) Bestimmung des Phosphors und Schwefels im Gusseisen.

Die bekannten Schwierigkeiten in der Bestimmung des Phosphors und Schwefels im Eisen, welche hauptsächlich in den Methoden, das Gesammte in Lösung zu bringen beruhen, hat J. Nicklès (*Compt. rend. t. LV, p.* 503) dadurch zu beseitigen versucht, dass er das Eisen mit Brom und Wasser behandelt. Dabei wird es schnell angegriffen, der Graphit scheidet sich aus, Eisen löst sich je nach der Menge des angewandten Brom zu Bromür, oder Bromid und Schwefel und Phosphor gehen in ihre höchsten Oxydationsstufen über.

Sollen Schwefel- und Phosphorsäure bestimmt werden, so nimmt der Verf. so viel Brom, dass Eisenbromid entsteht, vermischt hierauf die Lösung mit der hinreichenden Menge Weinsäure und Ammoniak, so dass sie klar bleibt, und fällt die Phosphorsäure durch Magnesiasalz unter Zusatz von Weingeist. Die Schwefelsäure kann wie gewöhnlich ermittelt werden.

(Der Verf. giebt keine Belege für seine Methode, sondern führt nur an, dass 15 Grm. Coaksroheisen von 6 (?) p.C. Graphitgehalt sich in weniger als 40 Stunden lösten. — Das Missliche der Fällung des Tripelphosphats aus so eisenreicher Flüssigkeit, noch dazu unter Zusatz von Weingeist und die directe Wägung desselben ohne nochmalige Lösung und Fällung wird jedem Analytiker auffallen. Die Lösung des Eisens in Brom hat aber ebenfalls ihre schwachen Seiten, worüber ich später einige Erfahrungen mittheilen werde. W.)

3) Die isomere Umwandlung des Rohrzuckers in eine neue Zuckerart.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Bedingungen, unter denen die eigenthümliche Umwandlung des Rohrzuckers

ı *Parasaccharose* vor sich geht (s. dies. Journ. LXXXVI, 61) aben V. Jodin doch nicht zu dem gewünschten Resultat eführt (*Compt. rend. t. LV*, 720).

Was der Verf. durch sorgfältige Beobachtung ermitteln onnte, war, dass die Verwandlung des Rohrzuckers nur inerhalb der Sommermonate (15. Juni bis 15. Septbr.) bei iner Temperatur zwischen 16—20° vor sich ging, wobei ber Schwankungen von 10° statt fanden. Künstliche Wärme on derselben Höhe hatte niemals dieselbe Wirkung, sonern erzeugt nur intervertirten Zucker. Eine nicht völlig on Luft frei gekochte Zuckerlösung über Quecksilber mit em eigenthümlichen Ferment abgesperrt, erleidet die Umandlung in Parasaccharose, aber eine völlig ausgekochte nicht.

Die zur Verwandlung einer bestimmmten Zuckermenge rforderliche Quantität des Ferments scheint höchst gering, ur $\frac{1}{500}$ zu sein und die Umwandlung ist beendet, wenn bei freiwilliger Entstehung des Ferments) die Lösung eben rst trübe geworden ist.

Für die Entstehung des Ferments wirkt am günstigsten ie Anwesenheit von 0,01—0,02 des Zuckergehalts an phoshorsaurem Ammoniak.

Das neue Ferment scheint dem Verf. eine Torulacee zu ein, und er nennt sie Pasteur zu Ehren *Torula Pastorii*. Obohl der Bierhefe ähnlich, unterscheidet es sich doch von hr einigermassen in morphologischer Beziehung und besoners durch die erwähnte Eigenthümlichkeit, den Rohrzucker ı Parasaccharose zu verwandeln, wenn die besonderen elicaten Bedingungen gegeben sind.

Schliesslich hat der Verf. noch die Beobachtung geıacht, dass der intervertirte Zucker sich in Parasaccharose mwandle, aber er giebt nichts Näheres über die dabei obaltenden Umstände an.

) Ueber die in den Düngern sich bildenden organischen Schwefelverbindungen.

Bei der trocknen Destillation der aus den bearbeiteten odenarten ausgezogenen Düngersäure hatte P. Thénard

die Anwesenheit einer organischen Schwefelverbindung beobachtet, die sich aber in weit reichlicherer Menge in solchem Dünger vorfindet, der mit Gyps gemischt ist. Dabei bilden sich auch bedeutende Absätze von Schwefel (*Compt. rend. t. LVI*, 832).

Der Verf. hat seine Aufmerksamkeit diesem Gegenstande zugewendet und zunächst zu erforschen gesucht, woher der besondere knoblauchähnliche Geruch der gypshaltigen Dünger und jener Absatz von Schwefel stammt. Der letztere ist abzuleiten aus zersetzten Schwefelmetallen oder unterschwefligsauren Salzen, vielleicht aus beiden, wahrscheinlich aus ersterem.

Eine Reihe von Ideenassociationen über die Verwandlungen der neutralen organischen Stoffe führte den Verf. darauf, die Umwandlung einer solchen, und zwar des Zuckers in eine organische Schwefelverbindung zu versuchen. Er erhitzte zu diesem Zwecke Zucker mit Schwefelwasserstoff-ammoniak in einem zugeschmolzenen Rohr bis zu 130° etwa 48 Stunden lang und beobachtete dass auf der wässerigen Lösung eine Flüssigkeit schwamm, die sich gar nicht in Wasser, wenig in Weingeist, aber sehr leicht in Aether löste. Mit Säuren und Alkalien gewaschen gab sie bei der Destillation ein fast farbloses Oel und ein schwarzes Harz ähnlich dem bei der Rectification des Knoblauchöls entstehenden.

Das Oel riecht ungemein stark zwiebelartig, ist stark lichtbrechend, ist sehr empfindlich gegen Metallsalzlösungen und gegen Sauerstoff, welcher letztere es verharzt. Es ist stickstofffrei und enthält mehr als 27 p.C. Schwefel, ist aber keine homogene Substanz, denn sein Siedepunkt variirt zwischen. 95 und 140° und eine fractionirte Scheidung hat sich noch nicht vornehmen lassen.

Ausser den genannten bilden sich auch andere Zersetzungsproducte, unter ihnen eine Substanz mit den Eigenschaften einer kräftigen Base, und eine Quantität Mehrfach-Schwefelammonium.

Setzt man an die Stelle des Zuckers andere organische Substanzen und an die Stelle des Schwefelwasserstoffammoniaks Natriumsulfhydrat, einfache oder mehrfache Schwefelalkalien oder Schwefel selbst, so erhält man noch verschiedene Producte.

L.

ɘber die Dissociation des Wassers und der Kohlensäure.

Die Bedingungen, unter denen manche durch blosse ärme, ohne Mithülfe anderer Körper äusserst schwierig rsetzbare Verbindungen dennoch zerlegt werden können, t H. St. Cl. Deville zum Gegenstand der Forschung macht und wir theilen nachstehend seine Resultate in Beɜhung auf das Wasser und die Kohlensäure mit (*Compt. nd. LVI, p.* 195. 322. 729).

Mit dem Namen Dissociation bezeichnet der Verf. jene ɘlbstthätige" (*spontanée*) Zerlegung von Verbindungen durch e Wärme, vermöge deren sie theilweise in minder comexe oder einfache Körper zerfallen, und zwar bei einer ɜmperatur, die geringer ist als diejenige, deren die Verndung zu ihrer vollständigen Zerstörung bedarf. Der erf. vergleicht diese Art der Zerlegung mit der Verdamung einer Flüssigkeit unter ihrem Siedepunkt und beɜichnet mit dem Ausdruck „Tension der Dissociation" die enge eines Körpers der sich in seinem eignen Gas zergt, verglichen mit der ganzen der Einwirkung der Wärme ıterworfenen Masse desselben.

Die Versuche des Verf. in Bezug auf die Zerlegung ɜs Wassers durch Hitze sind durch die bekannten Bebachtungen Grove's hervorgerufen. Sie lehren, dass hysikalische und mechanische Ursachen die Zersetzung ɘdingen und geben bemerkenswerthe Beiträge zu den hänomenen der Diffusion und zu der vermeintlichen Grenze ɜr Anzahl Gasvolumina, welche eine Verbindung nicht bersteigen könne. Wir beginnen mit den Diffusionserheinungen.

Lässt man durch ein poröses Thonrohr einen ziemlich ıschen Wasserstoffstrom gehen und untersucht das aufgengene Gas, so enthält diess nichts als reine atmospärische uft, trotz dessen, dass das Ableitungsrohr unter dem Druck ɔn einigen Linien Quecksilber oder Wasser steht. Steckt

man dieses Thonrohr (wir wollen es A nennen) in ein glasirtes und völlig dichtes Porcellanrohr (wir nennen es B), so dass ersteres durch die Korke, mit welchen es in dem kürzeren Porcellanrohr festgehalten wird, beiderseitig herausragt; so kann man durch Glasröhren, welche in die zu durchbohrenden Korke gesteckt werden, in den Zwischenraum zwischen das Thon- und Porcellanrohr (wir bezeichnen ihn mit a) beliebige Gase ein- und austreten lassen und man kann natürlich auch in das Thonrohr durch analoge Einrichtung jedes beliebige Gas ein- und ausführen. Leitet man nun durch a einen schnellen Strom Kohlensäure und durch das Thonrohr einen mässigen Strom Wasserstoff, so tritt dieses aus dem Ableitungsrohr von a in solcher Reinheit aus, dass es entzündlich ist; andererseits entströmt dem Thonrohr eine solche kohlensäurereiche Atmosphäre, dass darin brennende Körper verlöschen. Diese Erscheinungen stimmen ganz mit denen von Graham und Jamin beobachteten überein.

Erhitzt man den beschriebenen Apparat bis auf 1100 bis 1300°, indem das Thonrohr mit Wassergas und der mit groben Porcellanstücken gefüllte Raum a mit Kohlensäure gespeist wird, so findet eine Zersetzung (Dissociation) des Wassers statt und man findet in dem Gasgemenge nach Absorption der Kohlensäure ein explosives Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff. Der Wasserstoff ist durch die poröse Thonwand diffundirt und der Sauerstoff im Innern des Thonrohrs geblieben, indem sich ihm eine namhafte Menge Kohlensäure zugesellte. Der Betrag von Knallgas belief sich auf 1 C.C. für je 1 Grm. verdampftes Wasser.

Wenn 1—2 Kilogrm. geschmolzenes Platin in Wasser gegossen werden, so entwickelt sich ein explosives Gasgemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, untermengt mit einer gewissen Quantität Stickstoff. Diess ist also ein analoger Versuch im Grossen, wie ihn Grove im Kleinen mit weit unter seinem Schmelzpunkt erhitztem Platin machte. Es fragt sich, wie kommt es, dass Platin unter seinem Schmelzpunkt Wasser zersetzt und doch in Knallgas geschmolzen werden kann? ferner spielt das Platin bei dieser Wasserzersetzung als solches eine besondere Rolle? Das letzte

i nicht der Fall sei, beweist folgender Versuch: man leite
rch ein mit Porcellanstücken gefülltes und im Gebläse-
:n zur stärksten Gluth erhitztes Porcellanrohr Kohlen-
ıre, welche vorher durch 90—95° heisses Wasser passirt.
ıs am Ende des glühenden Rohrs austretende Gas (nach
Stunden etwa 25—30 C.C.) ist ein Gemenge von 46,1 p.C.
uèrstoff, 35,4 p.C. Wasserstoff, 12 p.C. Kohlenoxyd und
p.C. Stickstoff. Es hat demnach augenscheinlich Zer-
:zung des Wassers stattgefunden, aber in viel geringerem
ıasse, als bei den Versuchen mit der porösen Thonröhre.

Man fragt sich nun zunächst, warum hat sich das durch
ssociation gebildete Knallgas, als es niedrigere Tempera-
ren im Rohr passirte, nicht wieder zu Wassergas ver-
ıigt? Höchst wahrscheinlich geschieht diess auch mit
ıem grossen Theil des Knallgases, namentlich im letzter-
ihnten Versuch. Dass es aber überhaupt nicht vollstän-
g geschieht und im ersten Experiment sogar bis zu einem
.ativ ansehnlichen Betrag, dafür giebt es eine physikalische
.d eine mechanische Ursache. Die physikalische ist: das Ge-
ɜngtsein des Knallgases mit zu viel indifferentem Gas (Koh-
ısäure und Stickstoff) und die mechanische: die zu grosse
:hnelligkeit, mit welcher das Gemenge aus den schwächer
ühenden Röhrentheilen entführt wird, an denen die Ver-
ndung des Knallgases zu Wasser vor sich gehen würde
ɔtz der Anwesenheit der indifferenten Beimengungen. So
es auch in Grove's Versuch und in dem Experiment
it dem geschmolzenen Platin: indem das um das glühende
etall befindliche Wassergas sich dissociirt, steigt das ge-
ldete Knallgas in die Höhe und wird plötzlich unter seine
ntzündungstemperatur abgekühlt, während das Platin
nkt; stets entweicht auch hier Stickstoff aus dem Wasser
ıd ist als indifferentes Gas der Wiedervereinigung von
ıuerstoff und Wasserstoff hinderlich. Dazu kommt noch
ıss die specifische Wärme der anderen Gase gegenüber
ɜr des Wassergases gering ist und eine schnellere Er-
ıltung begünstigt. Daher kommt es, dass von Luft ganz
ɜi gekochtes Wasser, dessen Dampf durch ein hinreichend
hitztes Platinrohr geleitet wird, gar keine Zersetzung er-

leidet, denn die hohe specifische Wärme des Wassergases verhindert dessen erforderlich schnelle Erkaltung und alles etwa gebildete Knallgas wird wieder zu Wassergas.

Das Auftreten des Kohlenoxyds und des Deficits an Wasserstoff im ersten Versuch bedarf noch einer Erklärung, während die Anwesenheit des Stickstoffs aus der lufthaltigen Kohlensäure und dem lufthaltigen Wasser an sich klar ist. Jederzeit, wenn erhitzter Wasserstoff mit Kohlensäure in Berührung kommt, entsteht ein Antheil Wasser und es bildet sich Kohlenoxyd, auch in den am stärksten erhitzten Theilen des Apparats. Daher das Deficit an Wasserstoff und daher gleichzeitig der Ueberschuss an Sauerstoff, wenn man den aus der eingemengten Luft mit hinzurechnet. Ein anderer Verlust an Wasserstoff entsteht durch die unvermeidliche Undichtigkeit an den Lutirungen und den Korken, durch welche unter allen Gasen Wasserstoff am ersten diffundirt.

Es ist angemessen, hier wieder an einen Versuch des Verf. zu erinnern, den er vor längerer Zeit über die Zersetzung des Wassers auf anderem Wege gemacht hat, und welcher zu den oben hervorgehobenen Ursachen der Dissociation noch einen weiteren Beleg für die Wirkung eines Lösungsmittels liefert. Es ist der Versuch (*Compt. rend. t. XLV, p.* 857) reines Wassergas durch reine Bleiglätte bei 1000—1100° zu zerlegen. Dabei setzte sich das verflüchtigte Bleioxyd in dem kälteren Theil des Rohrs ab und dazwischen ein Kranz metallischen Bleis, während die in hoher Temperatur herausgezogene Glätte Sauerstoff während des Erkaltens aushauchte. Das Bleioxyd hat also als Lösungsmittel für den durch die Hitze aus dem zersetzten Wasser frei gewordenen Sauerstoff gedient, und dadurch verhindert, dass in kühleren Regionen er sich mit dem Wasserstoff wieder verbinden konnte, in Folge dessen der Wasserstoff Blei zu reduciren im Stande war. Ein ganz analoges Phänomen beobachtete Regnault beim Erhitzen metallischen Silbers in Wassergas; hier löste das Metall den durch Dissociation des Wassers frei gewordenen Sauerstoff.

Wir kommen nun auf den oben erwähnten anscheinenden Widerspruch im Verhalten des Platins zu dem Knallgas beim Schmelzen und zu dem Wassergas bei der Dissociation. Er beruht auf dem bisher überschätzten Schmelzpunkt des Platins und der ebenfalls überschätzten Temperatur, die bei Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff sich entwickelt. Was die letztere anlangt, so führen des Verf. und Debray's Versuche auf die Zahl 2500° höchstens, wahrscheinlich aber etwas niedriger. Der Schmelzpunkt des Platins ist darnach weniger als 1900°.

Bei der Temperatur 2500 nehmen die Gase ein fast zehnfaches Volum von dem bei 0° ein, und über diese Grenze hinaus wird Wasser vollständig zerlegt. Diese Zersetzung ist nothwendig von einer bedeutenden Absorption latenter Wärme begleitet, ohne welche die Atome des Sauerstoffs und Wasserstoffs nicht jenseits des Abstandes ihrer Verwandtschaftssphäre aus einander gehalten würden. Da nun nach Clausius die specifische Wärme der Gase nicht mit der Temperatur wechselt, so erhält man durch folgende Rechnung die entwickelte und absorbirte Wärme: 1 Grm. Wasserstoff giebt bei der Verbindung mit 8 Grm. Sauerstoff 34500 Wärmeeinheiten, folglich ergeben sich für die Bildung von 1 Grm. Wasser 3833 Einheiten. Die Wärme, welche 1 Grm. Wasser zur Erhitzung von 0° auf 2500° braucht, ist = 637 (d. h. der Menge, die 1 Grm. Wasser von 0° braucht, um in Gas von 100° überzugehen) + (2500—100) $\times$ 0,475 (d. h. der Menge, die das Gas braucht, um von 100° auf 2500° erwärmt zu werden), in Summâ also = 1680. Die Differenz zwischen 3833 und 1680 nun (= 2153 Wärmeeinheiten) repräsentirt die latente Zersetzungswärme des Wassers, welche durch seine Elemente im Momente ihres Freiwerdens absorbirt wird.

Wenn man die angeführten Erscheinungen der Dissociation (Zersetzung unter der eigentlichen Zersetzungstemperatur) mit der Verdampfung eines Liquidums unter seinem Siedepunkt parallelisirt, so darf man annehmen, dass die Menge eines dissociirten Stoffs bei einer gegebenen Temperatur proportional sein wird seiner Dissociationstension, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber, gleich wie

die bei einer bestimmten Temperatur über einer Flüssigkeit gebildete Dampfmenge proportional ist dem Maximum der Tension ihres Dampfes.

Noch leichter als die Dissociation des Wassers gelang dem Verf. die der Kohlensäure, weil Sauerstoff und Kohlenoxyd im Gemisch mit viel indifferentem Gas eine sehr geringe Neigung sich zu verbinden besitzen. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Ein Porcellanrohr, in welchem sich ein kleineres mit Porcellanbruchstücken gefülltes befindet, wird mit einen Eisenrohr umgeben, gut lutirt, und während ein Strom reiner Kohlensäure durchgeht, bis etwa 1300° erhitzt. Die Gase fängt man über Kalilauge auf und richtet es so ein, dass pro Stunde 7,83 Litres Kohlensäure das Rohr passiren. Das aufgefangene explosive Gas besteht aus 30 p.C. Sauerstoff, 62,3 p.C. Kohlenoxyd und 7,7 Stickstoff. Letztere stammen aus der beigemengten Luft her.

Schliesslich unterwirft der Verf. die Beobachtungen Pebal's über Zerlegung des Salmiaks und Wanklyn und Robinson's (s. dies. Journ. LXXXVIII, 490) einer Beurtheilung, ob sie den seinigen ganz analog seien oder nicht. Er findet in den Versuchen dieser drei Forscher zwar viel Aehnlichkeit mit den seinigen, aber eine wesentliche Verschiedenheit darin, dass die Zerlegung des Salmiaks wie des Phosphorchlorids und der Schwefelsäure nicht freiwillig oder selbstständig (im Sinne der Verf. s. o.), sondern durch Diffusion bewirkt sei. Die Diffusion aber involvire die Mitwirkung einer wirklichen Kraft, welche die Trennung der Zusammensetzungsbestandtheile hervorrufe; das Wesen der Dissociation dagegen bestehe in der Zersetzbarkeit von Gasen innerhalb ihres eignen Gases.

Es ist neuerdings üblich geworden, die Dampfdichten, welche als Resultat 8 Volumina des Körpers repräsentiren, nicht mehr als wirkliche Dampfdichten des Körpers, sondern seiner Zersetzungsbestandtheile anzusehen. Diese Praxis verwirft der Verf. durchaus als nicht berechtigt auf Grund von Experimenten; er hält sie sogar für gefährlich, weil sie Conjecturen über die atomistische Constitution chemischer Verbindungen zu begründeten Gesetzen erheben

Er verheisst nächstens im Verein mit Troost die
ɜilung einer ganzen Reihe von Thatsachen, welche die
ɜnz der Dampfdichte = 8 Vol. ausser Zweifel setzen
und führt zunächst ein Beispiel dafür an.

Venn man in ein Gefäss, dessen Wände durch Queck-
dämpfe auf constant 350° erhitzt ist, Chlorwasserstoff
ммoniakgas aus zwei Röhren mit derselben ziemlich
n Geschwindigkeit einleitet und das darin befindliche
ermometer während reichlicher Entwickelung der Gase
nilzt, so findet sich nachher, dass die Temperatur im
menge 394,5° gewesen ist, dass sich also beide Gase
trotz fortdauernder Abkühlung durch die Wände
ch sehr merklichen Temperaturerhöhung mit einander
nden haben, dass also der Salmiakdampf bei 394°
nur nicht zerlegt wird, sondern sich dabei bildet.
t man nun die Dichte des Salmiakgases bei 350°, so
man sie = 1,0, d. i. sehr nahe der Zahl 0,93, welche
umina anzeigt.

LI.

Ueber Heliochromie.

ie Resultate seiner weiteren Bemühungen über die
rbringung von Farben auf Lichtbildern hat Nièpce
. Victor auf analoge Weise gewonnen (*Compt. rend.*
p. 90), wie er laut seiner letzten Mittheilung (s. dies.
LXXXVIII, 65) die Versuche begonnen, abgerechnet
Modificationen.

unächst änderte er die Flüssigkeit zur Chlorirung der
platte, und wählte statt des unterchlorigsauren Kalis
ıtronsalz, welches in Lösung von 6° B., mit der Hälfte
rs verdünnt und mit ½ p.C. Weingeist vermischt,
30° C. warm, die Silberplatte plötzlich aufnehmen
ɜ. Die letztere nach wenigen Secunden fast schwarz
den, wurde stark gewaschen und auf die früher an-

gegebene Art getrocknet. Durch diese Aenderung erreichte der Verf., dass er die gelbe Farbe, welche bisher nur zufällig sich zeigte, mit Sicherheit hervorrufen konnte, und dass die übrigen Farben, selbst das Schwarz, mit grösster Lebhaftigkeit auftraten.

Am günstigsten sind diejenigen Platten zu bearbeiten, welche nach dem Aufheizen kirschroth wurden, diese sind gegen das Licht am empfindlichsten. Man überzieht sie mit dem angegebenen Chlorbleifirniss und wählt zu dessen Bereitung nicht geglühtes Chlorblei, welches noch eine Spur Säure enthält; diese neutralisirt die Wirkung des alkalischen Bades auf das Chlorsilber und macht den Grund des sonst rosenfarbigen Bildes weiss.

Die Fixation der Farben hat der Verf. erlangt, indem er die gegen früher doppelte Zeit anwandte, ausserdem durch Begiessen mit (Siam) Benzoëtinctur und Erhitzen bis zur Verflüchtigung von etwas Benzoësäure. Inzwischen hielten sich in einem durch die Sommersonne hell erleuchteten Zimmer die Farben doch nicht länger als 3 oder 4 Tage. Durch Beleuchtung des aufzunehmenden Objectes (einer Puppe) mittelst directen Sonnenlichtes wurden in der dunklen Kammer die Farben des Bildes sehr intensiv und glänzend, namentlich die goldenen Tressen und die Edelsteine.

Bemerkenswerth ist die Erscheinung, dass durch die Heliochromie die zusammengesetzten Farben zerlegt werden. Hat der Gegenstand beispielsweise ein natürliches Grün, wie der Smaragd, das arsenigsaure Kupferoxyd, das Chromoxyd, der Nickelvitriol, der Malachit, dann ist das heliochromische Bild davon grün; ist aber das Grün ein künstliches Gemisch, wie aus Chromgelb und Berlinerblau, oder aus anderen gelben und blauen Pigmenten, dann ist das heliochromische Bild, sei es durch Berührung, sei es in der dunklen Kammer erzeugt, stets nur blau. Eine Combination blauer und gelber Gläser, die ein schönes Grün giebt, liefert doch nur ein blaues Bild, auch wenn man das blaue Glas zwischen zwei gelbe einschaltet.

Ferner: ein rothes und gelbes Glas, die orangefarbig durchsichtig sind, geben nur ein rothes heliochromisches Bild;

ein rothes und blaues erzeugen anfangs zwar ein violettes, aber nachher wird es blau, ebenso, wenn das rothe durch ein orangefarbiges Glas ersetzt wird. — Ein weisses durch den Saft grüner Blätter oder durch Blasengrün (Extract der Beeren von *Rhamnus cath.*) grün gefärbtes Papier giebt bei Berührung wie in der *Camera obscura* nach langer Einwirkung ein bläulichgraues Bild; ebenso die Blätter der Bäume und das Gras der Wiesen; aber die bläulichgrünen Blätter der Dahlien geben ein lebhaft blaues Bild. Rothe und gelbe Blätter reproduciren sich mehr oder weniger rein.

Die Augen der Pfauenfedern geben ein treues Bild in der *Camera obsc.*, indem je nach dem Einfallswinkel des Lichtes bald Blau bald Grün erscheint.

LII.

Ueber die chemische Natur des Roheisens und die Heteromorphie der Metalle in ihren isomorphen Mischungen.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Akad. April 1863.)

Durch die Untersuchungen Karsten's ist es ausser Zweifel gesetzt, dass der Kohlenstoff im Roheisen theils in chemischer Verbindung, theils als Graphit beigemengt vorkommt. Jener, der chemisch gebundene, nimmt beim Auflösen des Roheisens in Säuren (Chlorwasserstoffsäure) an der Zersetzung Theil, der letztere ist indifferent. Der gebundene Kohlenstoff verhält sich ähnlich dem Schwefel, Phosphor und vielleicht auch dem Kiesel, von welchen sich beim Auflösen ihrer im Roheisen enthaltenen Verbindungen mit Eisen flüchtige Verbindungen mit Wasserstoff bilden, so zwar, dass der Schwefel dadurch vollständig, der Phos-

phor theilweise entfernt wird, und selbst der Kiesel beim Auflösen von Kieseleisen nach Calvert eine, jedoch jedenfalls nur kleine Menge Siliciumwasserstoff bilden soll. Wenn die zum Auflösen des Kohlenstoffeisens dienende Säure concentrirt ist, wird von dem chemisch gebundenen Kohlenstoff nichts im freien festen amorphen Zustande abgeschieden, sondern derselbe verwandelt sich vollständig in jene stark riechende flüchtige ölartige Verbindung, die grossentheils in dem freien Wasserstoff verdunstet, und nur in kleiner Menge in der sauren Flüssigkeit sich auflöst.

Karsten hatte aus vielfachen Versuchen den Schluss gezogen: die beiden in ihren physikalischen Eigenschaften verschiedenen Arten des Roheisens, das graue und das weisse, sind hauptsächlich chemische Verbindungen von Kohlenstoff und Eisen, aber das graue ist mit ausgeschiedenem Kohlenstoff (Graphit) gemengt. Daher hinterlässt weisses Roheisen beim Auflösen in Säuren keinen kohligen Rückstand.

Als der leider so früh verstorbene C. Bromeis die Eisenhüttenproducte der Werke von Mägdesprung (Anhalt-Bernburg) untersuchte*), fand er nichts desto weniger in allen dortigen Arten weissen Roheisens eine nicht unbedeutende Menge Graphit, und zwar in der ausgeprägtesten Art, dem Spiegeleisen, sogar etwas mehr als in den übrigen. Nach C. Bromeis ist nämlich der Gehalt an Kohlenstoff im Mägdesprunger

	gebunden	Graphit	Summe
grellen weissen Roheisen	3,518 p.C.	0,500 p.C.	3,018 p.C.
gaaren „ „	2,908 „	0,550 „	3,458 „
Spiegeleisen	3,10 „	0,72 „	3,820 „

so dass etwa ⅙ des Kohlenstoffs in diesen Eisenarten als Graphit vorhanden ist.

Aber das Spiegeleisen von Mägdesprung steht in dieser Beziehung nicht allein da. Ich habe neuerlich dasjenige von der Lohhütte bei Müsen (Siegen), welches nach Karsten 5,8 p.C. gebundenen Kohlenstoff enthält, näher geprüft und darin ebenfalls Graphit gefunden, den man in der That

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIII, 241.

schon durch eine Lupe hier und da in den Höhlungen der silberweissen Blätter erkennen kann*). Als 108,266 Grm. in concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei Luftabschluss aufgelöst wurden, blieb ein dunkler Rückstand, der, nach wiederholtem Kochen mit frischer Säure und Auswaschen, in einer Platinschale mit mässig starker Kalilauge übergossen, eine heftige Entwickelung von Wasserstoffgas zeigte, indem sich das Siliciumoxyd, welches mit dem Graphit gemengt war, als Kieselsäure auflöste (und der vorher schwache Geruch der flüchtigen Kohlenstoffverbindung stark hervortrat). Nach dem Digeriren wurde die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt, die Waschwässer gingen trübe hindurch, und als die Ursache dieser Trübung ergab sich *Titansäure*, welche allerdings nur bei Anwendung so grosser Mengen Material im Roheisen selbst nachzuweisen ist**). Der rückständige Graphit färbte Aether und Alkohol beim Kochen schwach gelblich; er wurde schliesslich noch mit Säure und Wasser ausgewaschen und scharf getrocknet. Er hatte nun ein ganz reines Ansehen und wog 1,848 Grm., d. h. er betrug 1,707 p.C. des Roheisens. Beim Verbrennen in Sauerstoff hinterliess er 5,56 und 5,85 — im Mittel 5,7 p.C., so dass seine wahre Menge, wenigstens annähernd, 1,742 Grm. = 1,61 p.C. des Roheisens ist.

Nimmt man nun den gesammten Kohlenstoffgehalt dieses Roheisens mit Karsten zu 5,8 p.C. an, so macht der chemisch gebundene nur 4,2 p.C. aus.

Ungeachtet, wie hiernach erwiesen ist, zwischen den blättrigen Massen des Spiegeleisens sich Ausscheidungen von Kohlenstoff finden können, wird doch Niemand bezweifeln, dass das Spiegeleisen selbst ein homogener und physikalisch wohl charakterisirter Körper ist. Aber höchst selten gelingt es, wirkliche Krystalle zu finden, denn die

*) In meiner vor 13 Jahren erschienenen Metallurgie habe ich schon bemerkt, dass beim Erkalten grösserer Massen von Spiegeleisen die Graphitbildung wohl nie ganz zu verhindern ist.

**) Die aufgelöste Kieselsäure wurde = 1,345 = 0,628115 Kiesel = 0,58 p.C. gefunden, wobei die in der sauren Auflösung des Eisens enthaltene nicht in Anschlag gebracht ist. Karsten giebt im Ganzen nur 0,524 p.C. Kiesel an.

Masse stellt nur ein Aggregat blättriger polyëdrischer Theile dar (gleich dem Zink), deren Neigungen nichts Constantes haben. Nur einmal habe ich in Höhlungen kleine Krystalle gefunden, rechtwinklig vierseitige Tafeln, die an zwei gegenüberstehenden Seiten eine Zuschärfung von 112° 24′ zeigten (Winkel der Zuschärfungsfläche gegen die Tafelfläche = 123¾°). Die unvollkommene Ausbildung lässt nicht entscheiden, ob diese Krystalle zweigliedrig sind, wie es den Anschein hat.

Es ist also gewiss gerechtfertigt, das Spiegeleisen als eine chemische Verbindung von Kohlenstoff und Eisen zu betrachten (die freilich etwas Kieseleisen und Phosphoreisen gleich wie die entsprechenden Manganverbindungen einschliesst), und Karsten hat es in der That für das Roheisen mit dem Maximum des Kohlenstoffgehalts angesehen, der nach ihm stets 5—6 p.C. beträgt.

Allein diese Ansicht ist ganz unbegründet; das Spiegeleisen kann sehr ungleiche, grössere oder kleinere Mengen Kohlenstoff enthalten, ohne in seinen äusseren Eigenschaften verändert zu werden. Will man nicht die älteren Versuche Berthier's anführen, der im Spiegeleisen höchstens 3,6 p.C. Kohlenstoff fand, so muss doch das Mägdesprunger Spiegeleisen, welches nach C. Bromeis gar nur 3,1 p.C. gebundenen Kohlenstoff enthält, Karsten's Ansicht mindestens zweifelhaft erscheinen lassen. Um aber Gewissheit über diesen Punkt zu erlangen, habe ich selbst das Spiegeleisen von Mägdesprung zu verschiedenen Zeiten auf seinen Kohlenstoffgehalt untersucht.

Verbrennung mit chroms. Bleioxyd	= 3,823	p.C.
Methode von Weyl	= 3,90	„
Zerlegung durch Kupferchlorid	= 3,786	„
Bromeis hatte gefunden	= 3,86	„

Es wäre denkbar, dass im Spiegeleisen ein anderer elektronegativer Körper gleichsam als Vertreter des Kohlenstoffs vorhanden wäre. Diess könnte wohl nur der Kiesel sein. Allein die Analysen zeigen gerade das Umgekehrte: die kohlenreichen Spiegeleisen (Müsen, Sayn) sind auch die kieselreichen und umgekehrt. In jenen ist mehr als ein halbes Procent Kiesel enthalten, in dem Mägdesprunger

ur 0,17 p.C., und in den steirischen, die nach Buchner uch nur 3,75—4,14 p.C. Kohlenstoff enthalten, soll gar nur ,01—0,27 p.C. Kiesel sich finden.

Vor längerer Zeit suchte Gurlt zu beweisen*), dass s zwei bestimmte Carburete des Eisens giebt, Viertel- und ıchtel-Carburet, Fe_4C und Fe_8C, und dass das Spiegeleisen as erstere, das oktaëdrisch krystallisirte graue Roheisen as letztere sei. Die Berechnungen aber, worauf diese Anahmen sich stützen sollen, sind ganz hypothetisch, selbst renn die Zusammensetzung des Spiegeleisens constant wäre, ras sie nicht ist. Man kann allerdings die Hypothese auftellen, dass die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Eisen m Roheisen analog zusammengesetzt sind dem Kieseleisen, hosphoreisen und Schwefeleisen, die darin vorkommen, ınd dass das Mangan isomorph dem Eisen sei. Berechnet ıan aber das Atomverhältniss jener elektronegativen Körer zu dem dieser elektropositiven, so erhält man für das piegeleisen von

Müsen	1 : 4,5
Mägdesprung	1 : 5,3

ıithin keineswegs das Verhältniss von 1 At. : 4 At.

Aber ebensowenig existirt das angebliche Achtel-Caruret, Fe_8C, von dem Gurlt behauptet, es erscheine als rystallisirtes graues Roheisen. Nicht selten tritt bekanntlich er Fall ein, dass graues Roheisen deutliche Oktaëder bilet, die zwar nicht messbar, höchst wahrscheinlich jedoch egulär sind. Ich stelle hier vier Analysen solchen kryallisirten Roheisens zusammen:

1) Vom Harz (wahrscheinlich von Rothehütte). Von ıir untersucht.

2) Von Lauchhammer; spec. Gew. = 6,39—6,43. Ebenılls von mir untersucht. (Aus Wiesenerzen erblasen).

3) Von Gleiwitz. Von Gurlt analysirt.

4) Von der Lölling in Kärnthen. Von R. Richter ıalysirt.

*) Bergwerksfreund Bd. 18.

	1.	2.	3.*)	4.
Graphit	2,604	2,519	2,84	2,122
Kohlenstoff	0,201	0,373	2,46	0,967
Kiesel	1,896	1,148	0,26	0,972
Phosphor	0,065	0,406	?	0,021
Schwefel	0,069	0,043	?	0,008
Arsenik				0,005

Das Atomverhältniss dieser elektronegativen Körper und des Eisens (Mangans) ist

in 1 = 1 : 19
2 = 1 : 21
3 = 1 : 8
4 = 1 : 12,5

also nur in der von Gurlt selbst untersuchten Probe so, wie allgemein von ihm vorausgesetzt. Auch die Berechnung anderweitiger guter Analysen grauen Roheisens lehrt, dass stets auf 1 At. Kohlenstoff (Kiesel, Phosphor) weit mehr als 8 At. Eisen kommen.

Wir sehen also: weisses und graues Roheisen sind unter günstigen Umständen fähig, in bestimmten Formen zu krystallisiren; eine Einlagerung frei ausgeschiedenen Kohlenstoffs verhindert die Bildung der Krystalle oder die krystallinische Ausbildung der Masse nicht. Beide bestehen aus Kohleneisen, Kieseleisen und Phosphoreisen, deren Zusammensetzung nicht immer dieselbe, überhaupt im einzelnen nicht zu ermitteln ist. Wenn aber die Zusammensetzung d. h. das Verhältniss der Bestandtheile in krystallisirten Körpern schwankend ist, ohne dass die Form sich ändert, so darf man den Grund sicherlich nur in der Isomorphie der Körper suchen, und eine solche dürfte beim Roheisen als einzig mögliche Erklärung seiner Constitution gelten.

Das *Eisen*, im reinen metallischen Zustande, kennt man zwar nicht krystallisirt, allein Stabeisen und Meteoreisen haben die Structur regulär krystallisirter Körper.

Der *Kohlenstoff* krystallisirt als Diamant regulär.

---

*) Gurlt's Angabe von 2,46 p.C. gebundenem Kohlenstoff erscheint nicht weniger problematisch, als die, dass nur *Spuren* von Phosphor vorhanden seien.

Der *Kiesel* oder das Silicium krystallisirt regulär.

Der *Phosphor* krystallisirt regulär.

Die wesentlichen Bestandtheile des Roheisens treten
›o für sich in denselben Krystallformen auf, und wenn
›se auch regulär sind, so hat es doch nichts Unwahrschein-
hes, dass alle diese Elementarstoffe isomorph sind, so dass
ı glaube, man könnte das Roheisen als eine isomorphe
ischung seiner Bestandtheile ansehen, woraus dann die
echsel in seiner Zusammensetzung sich erklären. Der
›hlenstoff ist, meiner Ansicht nach, als chemisch gebun-
ner in einem regulär krystallisirten Roheisen in der Dia-
ıntmodification enthalten.

Ueberhaupt giebt es ja eine Anzahl regulär krystalli-
ter isomorpher Mischungen von Metallen, theils solcher,
›lche aus zwei regulären Metallen bestehen, wie die Le-
rüngen von Gold und Silber, von Blei und Silber (Werk-
ei) und Silber und Quecksilber (die natürlichen Amalgame
gHg_2 und $AgHg_3$), theils solcher, deren eines Metall für
h gewöhnlich nicht regulär auftritt. Aber offenbar ist
e Heteromorphie eine durchgreifende Eigenschaft elemen-
rer Körper, und eben so gut bei den Metallen wie beim
hwefel und Kohlenstoff vorhanden. Die sechsgliedrigen
ntimon, Arsenik, Tellur, Wismuth, Zink, Palladium, Iri-
ım, Osmium), und das viergliedrige dem Bor isomorphe
nn sind sicherlich unter Umständen fähig, in den
›rmen des regulären Systems aufzutreten*), gleich wie
›ld, Silber, Kupfer, Blei u. s. w., oder auch das Zinn
chsgliedrig sein können.

Schon vor längerer Zeit**) führte ich (regulär) krystal-
irtes Messing aus je 1 At. Kupfer und Zink bestehend,
, und dasselbe ist später auch von G. Rose bestätigt
›rden***). Besonders interessant aber sind die regulär
ystallisirten isomorphen Mischungen von gewöhnlich
gulären und sechsgliedrigen Metallen, welche die Minera-
gen mit den Namen Speiskobalt, Tesseralkies und Weiss-

*) Ueber regulär krystallisirtes Arsenik s. Elsner in dies.
ırn. XXII, 344 und Cooke ebendas. LXXXIV, 479.

**) S. mein Lehrbuch der Metallurgie p. 20.

***) *Pogg. Ann. CVII, 448.*

nickelkies bezeichnen. In ihnen ist das Arsenik als regulär krystallisirtes enthalten. Ihre chemische Zusammensetzung ist dermaassen variabel, dass sie ganz allgemein nur als R_mAs_n zu bezeichnen sind, eine Folge jener zweifachen Isomorphie, einerseits der elektropositiven Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen), andererseits dieser und des Arseniks. Kommen auch Mischungen RAs unter den Speiskobalten und als Weissnickelkies vor, so überwiegen doch eben so oft die elektropositiven Metalle (R_4As_3) gleich wie das Arsenik (R_3As_4, R_2As_3).

Ferner giebt es *sechsgliedrig* krystallisirte isomorphe Mischungen von Metallen, und zwar nicht blos solche, deren beide Bestandtheile gewöhnlich sechsgliedrig sind, wie das Tellurwismuth, vielleicht auch das Osmiridium, sondern auch solche, deren eines Metall für gewöhnlich eine andere Form zeigt. Hierher muss man Rothnickelkies (Ni_2As) und Antimonnickel (Ni_2Sb) rechnen, und gewiss krystallisiren manche Legirungen ebenfalls sechsgliedrig, wiewohl es selten gelingt, ihre Form näher zu bestimmen.

Unter den Hüttenproducten von Schlackenwalde in Böhmen habe ich eine solche Legirung gefunden, die äusserlich von schöner Goldfarbe, innen aber weiss ist. Die langprismatischen Krystalle sind nur insofern messbar, als man sich überzeugen kann, dass sie sechs Flächen haben, deren Neigung sammt und sonders = 120° ist (die Winkel waren oft sehr nahe 120°, im Ganzen zwischen 118 und 121°). Das spec. Gew. ist = 6,994 und die Zusammensetzung:

Zinn	80,83
Kupfer	18,91
	99,74

was am genauesten der Mischung Cu_3Sn_7 entspricht, sich aber auch nicht weit von $CuSn_2$ entfernt*).

Diese Thatsachen finden ihre Bestätigung in anderen schon länger bekannten. Eine krystallisirte gelblichweisse Kupfer-Zinnlegirung, deren spec. Gew. = 7,53, und welche

*) Kocht man eine solche Legirung mit Chlorwasserstoff, so entsteht eine farblose Auflösung, welche Kupferchlorür und Zinnchlorür enthält.

.s 77,63 p.C. Zinn und 21,88 p.C. Kupfer besteht, d. h. $\imath Sn_2$ ist, krystallisirt nach Miller in regelmässig sechsitigen Prismen, die senkrecht zur Axe spaltbar sind*).

Diese Legirungen sind isomorphe Mischungen von sechsiedriger Form, entstanden aus dem gewöhnlich regulären upfer und dem gewöhnlich viergliedrigen Zinn.

Von *viergliedrigen* Legirungen sind mehrere bekannt. chmilzt man Zinn mit Gold zusammen, so entstehen gut tessbare Krystalle, deren Goldgehalt von 27,5 bis 43 p.C. chwankt, d. h. welche = $AuSn_9$ bis $AuSn_5$ sind. Sie sind on Miller gemessen worden**), und stellen nach ihm urch Vorherrschen der Endfläche tafelartige Combinationen on Quadratoktaëdern beiderlei Ordnung dar, die nach der Endfläche vollkommen spaltbar sind. Unter den Oktaëdern kommen mehrere den beim Zinn beobachteten so nahe, lass diese Legirungen offenbar mit dem Zinn isomorph ind, und das Gold darin ebenfalls viergliedrig krystallirt ist.

Unter den Hüttenproducten von Schlackenwalde habe ch eine Legirung von *Zinn* und *Eisen* in feinen Nadeln von tellgrauer Farbe gefunden, die zum Theil bunt angelaufen ind. Nach meinen Messungen sind es quadratische Prisnen mit gerader Abstumpfung der Kanten, so dass Winkel on 90 und 135° immer wiederkehren. Das spec. Gew. ist = 7,534. Die Analyse gab:

Zinn	92,01
Eisen	8,05
	100,06

ntsprechend $FeSn_5$ oder $FeSn_6$, welche Formeln 91,3—92,64 p.C. Zinn verlangen.

Schon früher hat Lassaigne die Mischung Fe_3Sn, on spec. Gew. = 8,733 als quadratische Nadeln beschrieen, und kürzlich theilte Nöllner mit***), dass beim Aufösen von Bankazinn mikroskopische Krystalle = $FeSn_2$ urückbleiben, deren spec. Gew. = 7,446 ist.

---

*) Pogg. Ann. XXXVI, 478.
**) Dies. Journ. LXXXIV, 319.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 233.

Die einzige bis jetzt bekannte zinnfreie Legirung, welche hierher gehören dürfte, ist das *Goldamalgam* von Mariposa in Californien, welches nach Sonnenschein*) $= AuHg_3$ ist, ein spec. Gew. = 15,47 hat, und mikroskopische quadratische Prismen bildet. Gewiss würde es sehr interessant sein, wenn sich die viergliedrige Form des Goldes und Quecksilbers an dieser isomorphen Mischung beider constatiren liesse.

Wir kommen endlich zu den *zweigliedrigen* Legirungen, welche aus der isomorphen Mischung von Metallen hervorgehen. Hierher gehört zuvörderst das *Antimonsilber*, dessen ältere Analysen auf verschiedene Mischungen, Ag_4Sb und Ag_6Sb, hindeuten. Durch Zusammenschmelzen von *Antimon* und *Zink* erhält man in krystallisirter Form theils Zn_2Sb, theils Zn_3Sb, welche offenbar dem Antimonsilber isomorph sind **).

Eine *Wismuthlegirung*, nahe $= CuNi_2Bi_5$, deren spec. Gew. = 9,46, zeigt, wie Miller fand***), dieselben Rhombenoktaëder wie Zn_2Sb. Vielleicht stimmt auch die Form des Arsenikeisens damit überein.

Hier finden wir also einerseits Silber, Zink, Nickel und Kupfer (Eisen) in zweigliedriger Form.

Ist das Spiegeleisen zweigliedrig, so gehört es zu diesen isomorphen Mischungen, und die Formverschiedenheit des weissen und grauen Roheisens ist Folge der Heteromorphie ihrer isomorphen Constituenten.

---

*) Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch. Bd. 6, p. 243.

**) S. Cooke in Pogg. Ann. XCVI, 584.

***) Phil. Mag. Juli 1856.

LIII.
ier die Erschöpfung des Bodens durch die Cultur.

Von

Dr. F. Crusius.*)

Die vorliegende Arbeit ist ein Versuch die Ergebnisse agriculturchemischen Pflanzenanalysen in unmittelbare bindung zu bringen mit einigen der wichtigsten Sätze landwirthschaftlichen Praxis. Die Arbeit wird und soll sich zeigen, wie Grossartiges die Landwirthschaft von Agriculturchemie in dieser Beziehung erhalten, besonaber noch zu hoffen hat.

Die Fragen, die ich bearbeite sind folgende:

Was wird aus den Bodenbestandtheilen meiner Felder ch in den jährlichen Ernten denselben entnehme?

Wie viel davon exportire ich von meinem Gute und iel gebe ich dem Felde im Dünger zurück?

Welche ist die ungefähre Zusammensetzung des Dün, den ich auf meine Felder jährlich bringe und welcher se und wie schnell consumirt sich dieses Düngercapital h die darauf gezogenen Ernten?

Wie erklären sich aus der Quantität des erzeugten Dün die Gesetze der Fruchtfolge?

Wie ist der deutlich sichtbaren Erschöpfung des Bo- an Phosphorsäure entgegenzuarbeiten?

Das Material zur Beantwortung dieser Fragen sind ie Naturalrechnungen. Durch diese, seit einer langen Reihe

---

*) Zum wohl verdienten Andenken an zwei ihrem segensreichen en zu früh entrissene Männer sei hier bemerkt, dass diese Abung auf Grundlage der von Dr. W. Crusius dem Vater, (gest. 5. Aug. 1858) im Verlaufe einer geraumen Zeit exact geführten haltung, von Dr. F. Crusius dem Sohne (gest. am 20. Aug. kurz vor dem Erkranken des Letztern im Winter 1860 niederrieben wurde und von den Hinterlassenen hiermit der Oeffenteit überliefert *wird*. Prof. W. Knop.

von Jahren mit derselben Genauigkeit fortgeführt, war es mir möglich zu berechnen 1) die Mengen an Stroh und Körnern die jährlich den Feldern in den Ernten entnommen wurden, 2) die Mengen an Futter und Streu, die zur Düngerbereitung verwendet wurden, 3) die Mengen von Dünger die daraus entstanden, 4) die Mengen von Feld- und Viehproducten, die vom Gute ausgeführt wurden, und 5) die Mengen von Futter und Dünger, die dem Gute zugeführt wurden.

Mit Hülfe der vorliegenden Aschenanalysen habe ich die Mengen der wichtigsten Bestandtheile berechnet, die sich in den Ernten, dem Dünger, den importirten und den exportirten Materialien befanden und die Vergleichung dieser Zahlen unter sich bildet den Gegenstand der Arbeit.

Bei dem grossen Umfange des Materials werde ich im Folgenden die Grundlagen dieser Berechnungen in gedrängtester Kürze mittheilen.

Bei der folgenden Tabelle I. sind die Zusammensetzungen der hier in Rede kommenden Feld- und Vieherzeugnisse angeführt, die mir als Grundlagen zur Berechnung dienten. Selbstverständlich sind hierbei die Decimalstellen durch runde ganze Zahlen ausgeglichen. Einmal desshalb, weil da, wo die Analysen um ganze Procente differiren, bei einer so allgemeinen Berechnung wie der vorliegenden, auf Bruchtheile von Procenten keine Rücksicht genommen werden konnte, und dann weil bei der Grösse der hier in Rechnung kommenden Zahlen die Fehlergrenzen an sich schon weiter als im Bereich von Bruchtheilen der Procente liegen; überdies wissen wir jetzt, dass die Quantitäten der einzelnen Minerale, die in den Halmen sich anhäufen, bei derselben Pflanzenspecies veränderlich sind.

Die hier namentlich wichtigen Aschenzusammensetzungen habe ich den Analysen der am meisten Vertrauen verdienenden Analytiker gemäss angenommen und habe die Ueberzeugung, dass die Verhältnisse der einzelnen Aschenbestandtheile der verschiedenen Pflanzen zu einander richtig sind.

Tab. I.

Ueber die Zusammensetzung der hier in Rechnung kommenden Substanzen.

	In 100 Th. lufttrockner Substanz sind enthalten		In 100 Th. Asche sind enthalten				
	Trockensubstanz.	Asche.	Phosphorsäure.	Kali.	Kieselsäure.	Kalk.	Magnesia.
Körner von Winterweizen und Roggen	85	2	48	30	1	3	12
„ „ Gerste	85	2½	35	20	25	3	8
„ „ Hafer	85	3	15	12	52	3	8
„ „ Erbsen	85	3	35	40	1	5	7
„ „ Raps	90	5	47	23	1	15	12
Stroh von Weizen	85	5	5	10	70	8	3
„ „ Roggen	85	5	4	17	65	8	3
„ „ Gerste	85	5	2	25	48	10	2
„ „ Hafer	85	5	3	25	45	8	3
„ „ Erbsen	85	6	35	16	6	27	6
„ „ Raps	85	6	5	25	4	20	5
Dürrfutter von Klee	85	7	8	35	7	25	8
„ „ Wiesenheu	85	7	5	20	30	18	7
Rüben	10	1	6	40	8	8	4
Kartoffeln	25	1	12	55	5	2	4
Rapskuchen	85	7	wie Rapskörner				
Weizenkleie	87	6	wie Weizenkörner				
lebendiges Vieh (Knochen, Fleisch, Blut etc. zusammen)	24	4	34	10	1	22	11
Milch	12	0,5	28	28	—	17	2
Schweizerkäse	60	4	20	2	—	17	2
Schafwolle	90	2	34	10	1	22	11

Ich muss nun zur Erklärung des Folgenden noch einige allgemeine Notizen über meine Wirthschaft vorausschicken.

Es wird ein Areal von circa 670 Acker Feld bebaut und 120 Acker gute Wiesen liefern das Heu. Der Boden ist ein sehr fruchtbarer reicher Lehmboden meist durch Kies-Unterlage natürlich dränirt, wo diess nicht der Fall, ist durch Kunst nachgeholfen.

Das ganze Areal ist in 16 Schläge eingetheilt, welche in folgender Fruchtfolge bebaut werden:

1. Raps, 2. Weizen, 3. Erbsen, 4. Roggen, 5. Kartoffeln, 6. Gerste, 7. Klee, 8. Roggen, 9. Hafer, 10. Rüben, 11. Roggen, 12. Gerste, 13. Klee, 14. Roggen, 15 Hafer, 16. Weissklee.

Gedüngt wird im Durchschnitt nur mit Stalldünger und zwar zu No. 1 für Raps mit 25—30 Fuder pr. Acker (1 Fuder wiegt hier durchschnittlich 15 Ctr.), zu No. 5 für Kartoffeln mit 15—20 Fuder, zu No. 10 für Rüben mit 25—30 Fuder p. A. und zu No. 14 für Roggen mit circa 15 Fuder pr. Acker.

Wo nach den Rübenernten die vorgerückte Jahreszeit die Roggeneinsaat nicht mehr gestattete, wurde Sommerroggen oder Sommerweizen in Schlag 11 eingesäet.

Diese Rotation ist bis jetzt 2mal regelmässig auf jedem Feldstück durchgemacht worden, so dass die Erträge der Güter seit über 32 Jahren unter dem Einflusse dieser nie abgeänderten Fruchtfolge stehen.

Es mag gleich hier noch besonders hervorgehoben werden, dass zur Erzeugung des Stalldüngers Jahr aus Jahr ein, jene 120 Acker Wiesen dienten, deren Ertrag, wie von Aussen hinzugebracht, in die Wirthschaft eingeführt wurde. Von dem ganzen Areal werden also von vorn herein jährlich 120 Acker und die Schläge No. 7, 10. 13, 16 lediglich der Düngerproduction geopfert.

In der nächstfolgenden Tabelle II, gebe ich nun zuerst einen Ueberblick über die Ernten der Halmfrüchte auf meinen Feldern. Die Angaben gehen zurück vom Jahr 1860 bis 1826. Sie enthalten die geerndeten Garbenschocke und die daraus gedroschenen Scheffelzahlen, und in der 3. Rubrik bei jeder Fruchtart die Anzahl der Dresdner Scheffel die aus 100 Schock Garben einer jeden Fruchtart ausgedroschen wurde.

Tab. II.

er das Verhältniss von Stroh zu Körnern in den Weizen-, Roggen-, Gerste und Hafer-Ernten der Jahre 1826—60.

Weizen.			Roggen.			Gerste.			Hafer.		
Geerntete Schocke.	Ausgedroschene Scheffel.	Aus 100 Schock Garben wurden Scheffel gedroschen.	Geerntete Schocke.	Ausgedroschene Scheffel.	Aus 100 Schock Garben wurden Scheffel gedroschen.	Geerntete Schocke.	Ausgedroschene Scheffel.	Aus 100 Schock Garben wurden Scheffel gedroschen.	Ausgedroschene Scheffel.	Geerntete Schocke.	Aus 100 Schock Garben wurden Scheffel gedroschen.
360	499	138	850	1462	172	420	959	228	614	1814	295
499	778	156	499	826	165	500	1013	220	573	1845	321
225	430	191	895	1577	176	310	907	292	480	1597	332
376	553	147	1244	2021	162	405	1053	212	699	2322	332
357	367	102	762	1202	157	547	238	226	686	1631	237
325	407	125	855	1397	162	501	958	191	603	1719	485
304	479	157	1055	2084	193	5 6	139	220	482	1526	316
374	583	156	1085	1958	180	4 4	956	230	591	1935	327
278	320	115	1132	1712	168	527	010	191	508	1957	385
428	533	124	1252	1872	149	497	022	205	689	2335	338
267	304	113	643	804	125	367	889	242	690	2216	321
376	501	133	1140	1906	168	476	958	201	704	2167	307
324	398	122	909	1474	162	550	1022	185	737	2349	318
—	—	—	1205	1873	149	497	1020	205	712	2169	304
287	479	166	1466	2448	167	707	1541	217	730	2767	379
3 2	419	112	1361	1836	135	632	1345	212	882	2925	331
400	590	147	988	1548	157	391	704	180	603	1435	237
778	732	94	1968	1935	90	543	1039	191	577	3314	574
468	754	161	1187	2018	170	433	1096	253	557	2083	373
362	394	109	1353	2008	147	555	1051	189	794	2270	285
527	592	112	1460	1720	117	565	1057	187	732	2594	354
452	560	124	1756	2935	167	616	1210	196	858	3218	375
6 0	7 5	117	2073	2540	123	683	1438	210	1178	3402	288
525	706	134	1564	2532	161	461	1057	229	963	2961	307
526	707	134	1564	3532	211	462	1057	228	963	2963	307
783	742	93	1516	1726	113	478	835	174	947	2936	310
789	704	89	1226	1410	118	533	1080	202	826	2594	314
445	648	145	766	1298	169	737	1396	189	987	2653	268
570	505	88	1993	2026	101	566	1094	193	924	1963	212
730	29	99	581	1638	103	700	1141	163	1011	2352	232
511	436	85	1452	1878	129	655	994	151	721	2290	317
694	860	123	1940	2554	131	832	1549	186	994	2835	285
512	554	108	1417	2003	141	543	1023	188	611	2037	333
496	471	95	1725	1969	114	788	1248	158	964	2663	276
552	568	103	1347	1497	111	390	751	192	922	2865	310

Der erste Blick auf diese Tabelle zeigt ein auffallendes Sinken des Körnerertrages der Garben, des sogenannten Schüttes bei allen Getreidearten mit Ausnahme des Hafers.

Im	Jahr	1826	gaben	100	Schock	Weizen	138	Schfl.	Körner.
„	„	„	„	„	„	Roggen	172	„	„
„	„	„	„	„	„	Gerste	228	„	„
„	„	„	„	„	„	Hafer	295	„	„
Im	Jahr	1860	gaben	100	Schock	Weizen	103	„	„
„	„	„	„	„	„	Roggen	111	„	„
„	„	„	„	„	„	Gerste	192	„	„
„	„	„	„	„	„	Hafer	310	„	„

Zur leichteren Uebersicht dieses allmählichen Sinkens des Schüttes, das heisst also des Körnerertrages der Garben habe ich im folgenden je 5 und 5 Jahre zusammengezogen und daraus den Durchschnitt gezogen

100 Schock Garben einer jeden Fruchtart lieferten in fünfjährigen Durchschnitten beim Ausdreschen folgende Mengen Körner nach Dresdner Scheffeln:

In den Jahren				Weizen.	Roggen.	Gerste.	Hafer.
1826—30	gaben	100	Schock	147	166	236	303
1831—35	„	„	„	135	170	207	350
1836—40	„	„	„	133	154	210	326
1841—45	„	„	„	125	140	205	350
1846—50	„	„	„	124	156	212	326
1851—55	„	„	„	103	121	184	267
1856—60	„	„	„	103	125	175	304

Diess heisst also: vor 34 Jahren wurden aus 100 Schock Getreidegarben ziemlich 25 bis 30 p.C. Körner *mehr* ausgedroschen als jetzt, — mit Ausnahme des Hafers. Ja wenn ich noch die Naturalrechnungen der Jahre 1800—1810 hinzunehme, so wurden damals durchschnittlich über 200 Schfl. Weizen und über 250 Schfl. Roggen aus 100 Schock Garben ausgedroschen.

Selbstverständlich ist hierunter nicht zu verstehen, dass der Ertrag oder die Fruchtbarkeit der Felder seit 30 Jahren abgenommen hat, dieselbe hat sich vielmehr laut Ta-

belle II nahezu verdoppelt. Denn es wurden in den Jahren
1826—30 im Durchschnitt jährlich 6067 Schock Wintergetreide (Weizen und Roggen) gebaut und hieraus 9715 Schfl. Körner ausgedroschen.
1856—60 aber jährlich 10646 Schock Wintergetreide gebaut auf derselben Ackerzahl und hieraus 12790 Schfl. Körner ausgedroschen
also bringt die *gleiche Ackerzahl Felder* jetzt
4589 Schock Garben aber nur 3075 Schfl. Körner jährlich *mehr* als vor 30 Jahren.

Bei der seit 34 Jahren so bedeutend erhöhten Fruchtbarkeit der Felder ist also die Zunahme der Körnererträge bedeutend von der der Stroherträge überflügelt worden. Denn wenn die Zunahme der Körner-Erträge mit der der Stroherträge gleichen Schritt gehalten hätte, so hätten aus den jetzt in einem Jahre mehr geernteten 4589 Schock Garben ebenso viele Scheffel ausgedroschen werden müssen als vor 30 Jahren, nämlich 147 Scheffel aus 100 Schock Garben, also 6753 Scheffel. Der Mehrertrag gegen früher beträgt aber nur 3075 Scheffel pr. Jahr.

Die Erhöhung der Fruchtbarkeit eines und desselben Feldes ist nur möglich durch Vermehrung des Vorrathes an assimilirbaren Pflanzennährstoffen, durch directe Zufuhr dieser Substanzen in der Düngung und durch die in Folge von Lockerung und Entwässerung begünstigte Verwitterung des Bodens. Hierdurch wird bewirkt, dass eine grössere Menge von Bodenbestandtheilen dem Felde durch eine grössere Menge von Pflanzen jährlich entnommen werden kann. Hat sich die grössere Pflanzenmenge normal entwickeln können, so war die Verbesserung des Bodens *allseitig*, hat dieselbe aber nicht normal sich entwickeln können, so war der Vorrath an demjenigen Bodenbestandtheil nicht entsprechend schnell gestiegen, der zur normalen Ausbildung der zurückgebliebenen Pflanzenorgane nothwendig war.

Wenn man die Summe aller assimilirbaren Bodenbestandtheile eines vollkommen fruchtbaren Feldes mit 100 bezeichnet, so wird jeder einzelne Bodenbestandtheil (Kali,

Phosphorsäure, Kalk etc.) einen gewissen procentischen Theil dieser Gesammtsumme ausmachen. Eine Erschöpfung des Feldes wird dann eintreten, wenn einer oder auch mehrere Bodenbestandtheile in Folge der davon genommenen Ernten nicht mehr den ursprünglichen procentischen Antheil der Gesammtsumme bildet, wenn sonach das frühere, eine normale Pflanzenentwickelung bedingende Verhältniss aller Bodenbestandtheile unter einander gestört ist.

Wenn die Summe aller dieser Bodenbestandtheile durch Düngung und Verwitterung bis auf 200 gesteigert worden wäre, einige Bodenbestandtheile aber stärker, einige schwächer dabei vermehrt worden wären, so dass die letzteren einen geringeren Theil als früher, von der Gesammtsumme bildeten, so wäre zwar die Fruchtbarkeit des Feldes vermehrt worden, man könnte dabei aber doch von einer relativen Erschöpfung des Feldes reden, da die auf dem nun fruchtbareren Felde sich steigernde Vegetation nicht alle zu ihrer normalen Entwickelung wichtigen Bodenbestandtheile in gleichem Maasse vermehrt, vorfinden wird.

Im vorliegenden Falle sehen wir, dass bei der sehr bedeutenden Vermehrung der Pflanzenmasse auf meinen Feldern die Entwickelung der Körner im Verhältniss zum Stroh *nicht normal* genannt werden konnte, dass nämlich jetzt strohreichere und körnerärmere Ernten gezogen werden, als früher.

Einer von denjenigen Stoffen, die im Boden von Natur in relativ geringer unter den Mineralbestandtheilen der Körner aber in relativ grosser Menge enthalten sind, ist die Phosphorsäure.

Wenn nun, wie wir weiter unten sehen werden, den Pflanzen durch die Cultur ein grösserer Vorrath von assimilirbaren Bodenbestandtheilen im Allgemeinen geboten, und in Folge hiervon eine allmähliche Erhöhung der Erntemasse beobachtet wurde, so würde jenes Zurückbleiben der Körnerausbildung sich dann von selbst erklären, wenn etwa bei der Vermehrung aller übrigen assimilirbaren Bodenbestandtheile, der Phosphorsäure-Gehalt meiner Felder nicht entsprechend erhöht worden wäre.

Hierzu ist ein Blick nöthig auf den jetzigen Zustand meiner Felder und auf denjenigen, in dem sie vor 32 Jahren waren. Wie viele und welche Bodenbestandtheile sind denselben in der genannten Zeit entnommen und wie viel und welche denselben zugeführt worden? An welchen Bodenbestandtheilen trat also eine Bereicherung und an welchen eine Verarmung ein?

Um abzukürzen, führe ich hier nicht die Naturalrechnungen von 32 Jahren im Einzelnen auf, es ist zur Genauigkeit der Berechnung mehr als genügend, wenn ich in der folgenden Tabelle III diejenigen Mengen von Feld- und Viehproducten anführe, die während der Dauer einer Rotation, also während 16 Jahren von meinem gesammten Areale ausgeführt wurden, mittheile.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen von Dresdner Scheffeln bezeichnen diejenigen Mengen an Getreide etc. die wirklich in *natura* zu Markt gebracht oder als Drescherlohn, den ich *naturaliter* gebe, vom Gute entfernt wurden, alle übrigen Mengen von Getreide und Wurzelfrüchten, Milch, Vieh die in der Wirthschaft selbst consumirt wurden theils zur Aussaat, theils zum Futter für Menschen und Vieh sind nicht mit eingerechnet, da deren Aschenbestandtheile im erzeugten Dünger den Feldern wieder zurückgegeben wurden.

Die in der drittletzten Rubrik unter „Milch“ angeführten Zahlen sind Centner. Ich habe zur Vermeidung der grossen Kannen-Zahlen die Mengen der verkauften, nicht zur Käsebereitung verwendeten Milch in Centnern angegeben, wobei 1 Ctr. Milch = 50 Kannen.

Die in der letzten Rubrik unter „Vieh“ angegebenen Zahlen sind Ctr. Lebendgewicht, das ich der leichten Uebersicht wegen in Summa angeführt habe, wobei 1 Bulle = 12, 1 Mastkuh = 10, 1 Mastochse = 10, 1 Schwein = 2, 1 Kalb = 1 Ctr. und 1 Schaf = 80 Pfund im Durchschnitt berechnet wurde. Hiernach glaube ich, wird die Tabelle genug verständlich sein.

Tab. III.

In den nachstehenden 16 Jahren wurden folgende Mengen an Feld- und Vieherzeugnissen vom Gute ausgeführt.

Jahrgang.	Weizen. Dresdn. Schffl.	Roggen. Dresdn. Schffl.	Gerste. Dresdn. Schffl.	Hafer. Dresdn. Schffl.	Erbsen. Dresdn. Schffl.	Raps. Dresdn. Schffl.	Kartoffeln. Dresdn. Schffl.	Käse. Ctr. Zollg.	Milch. Ctr.	Wolle. Ctr.	Vieh. Ctr.
1845	532	1135	1008	1832	180	567	—	22	191	21	313
1846	450	1154	975	223	259	386	—	66	230	3	667
1847	640	1422	574	320	253	779	—	73	244	23	575
1848	396	1485	830	257	324	504	—	72	204	25	764
1849	696	1714	821	282	288	740	—	160	235	25	523
1850	835	1667	842	281	113	144	—	188	247	24	549
1851	313	1681	754	277	162	1094	43	200	386	25	434
1852	1250	1751	1211	389	164	581	32	160	384	21	614
1853	1146	1172	1116	201	342	693	—	246	428	18	393
1854	621	1478	973	151	36	720	259	148	618	17	547
1855	448	1097	810	155	47	509	223	253	693	15	738
1856	448	1447	841	152	116	600	459	266	661	15	697
1857	843	1564	1019	157	162	258	407	373	708	17	559
1858	469	1555	630	201	140	663	66	402	680	21	567
1859	397	1481	1015	198	94	434	69	247	446	19	675
1860	489	1180	481	225	155	626	—	254	625	22	531
i. Sa.	9973	22983	13900	5301	2835	9298	1558	3130	6980	311	9146

Unter Zugrundelegung der oben Tabelle I. angegebenen durchschnittlichen Zusammensetzung ist nun im Folgenden zusammengestellt, welche Mengen der wichtigsten Bestandtheile, nämlich Phosphorsäure, Kali, Kieselsäure, Kalk und Magnesia in diesen während 16 Jahren vom Gute ausgeführten Naturalien enthalten waren.

Ein Scheffel Raps ist hierbei angenommen = 150 Pf., 1 Scheffel Weizen = 170 Pf., 1 Scheffel Roggen = 160 Pf., 1 Scheffel Gerste = 130 Pf., 1 Scheffel Hafer = 85 Pf. 1 Scheffel Erbsen = 180 Pf., 1 Scheffel Kartoffeln = 160 Pf., welches die durchschnittlichen Scheffelgewichte der auf meinem Boden erbauten Getreidearten sind.

Tab. IV.

über die Mengen von Phosphorsäure, Kali, Kieselsäure, Kalk und Magnesia, die in den laut Tab. III, vom Gute ausgeführten Feld- und Viehproducten enthalten waren.

In den untenstehenden Naturalien waren enthalten	Phosphorsäure. Ctr.	Kali. Ctr.	Kieselsäure. Ctr.	Kalk. Ctr.	Magnesia. Ctr.
in 9973 Scheffel Weizen	162,72	101,70	3,39	10,17	40,68
in 22983 Scheffel Roggen	352,80	220,50	7,35	22,05	88,20
in 13900 Scheffel Gerste	158,20	90,40	113,00	13,56	36,16
in 5301 Scheffel Hafer	20,25	16,20	70,20	4,05	10,80
in 2835 Scheffel Erbsen	53,55	61,20	1,53	7,65	10,71
in 9298 Scheffel Raps	315,84	154,56	6,72	100,80	80,64
in 1558 Scheffel Kartoffeln	3,00	13,75	1,25	0,50	1,00
in 3130 Ctr. Schweizerkäse	25,00	2,50	—	21,25	2,50
in 6980 Ctr. Milch	9,80	9,80	—	5,95	0,70
in 311 Ctr. Wolle	2,04	0,60	0,06	1,32	0,66
in 9146 Ctr. Vieh	124,44	36,60	3,66	80,52	40,26
In 16 Jahren wurden also an Bodenbestandtheilen vom Gute exportirt in Sa.	1227,64	674,87	207,16	267,82	312,31

In dieser Tabelle IV ist also die erste Frage; wieviel ist den Feldern in 16 Jahren *genommen* worden, beantwortet worden. Die zweite Frage ist: Was wurde denselben in diesen 16 Jahren zugeführt?

Der sämmtliche Dünger, der während dieser Zeit auf die Felder gebracht wurde, bestand*)

1) aus dem sämmtlichen erbauten Stroh,

2) aus den zum Viehschrot verwendeten Getreide,

3) aus dem sämmtlichen auf den Feldern erbauten grünen und dürren Klee,

4) aus den sämmtlichen Wurzelfrüchten, nach Abzug der 1558 Scheffel Kartoffeln, die verkauft wurden.

Die Aschenbestandtheile dieses sämmtlichen von 1—4

*) In allen diesen Vergleichungen berücksichtigte ich *nur* die Mineralbestandtheile der Ernten und des Düngers und sehe jetzt ganz von Stickstoff und sonstigen organischen Verbindungen ab.

aufgezählten Streu- und Futtermateriales, die ohne wesentlichen Verlust als Dünger auf die Felder gebracht wurden, konnten selbstverständlich *keine Bereicherung der Felder hervorbringen*, denn sie waren sämmtlich in der vorhergehenden Ernte erst von den Feldern *genommen* worden und wurden daher nur auf dieselben *zurück*gebracht. Die einzig mögliche Bereicherung des Feldercomplex durch den Stalldünger konnte *nur* durch die Bestandtheile derjenigen Futtermittel hervorgebracht werden, die nicht auf diesem Feldercomplex selbst gewachsen waren. Zu diesem Futtermittel gehören

1) die sämmtlichen zugekauften Futtermittel, Rapskuchen, Kleie etc.

2) das sämmtliche auf den Wiesen geerntete *Heu*. Das letztere ist für den Complex des pflugbaren Landes so gut eine bereichendere Düngung als die zugekauften Futtermittel *).

Um nun auf meine obige Frage zurückzukommen, so lasse ich bei der Frage nach der Zufuhr von Mineralsubstanzen auf die Felder, den sämmtlichen aus dort geernteten Stroh, Getreide, Klee und Wurzelfrüchten gebildeten Dünger, als nicht bereichernd, sondern nur restituirend, unberücksichtigt und gebe auf der folgenden Tabelle V, nur diejenigen Mengen von Wiesenheu, die während der 16 Jahre geerntet, gefüttert also zur Düngerbereitung verwendet wurden, und die Mengen der zugekauften Futtermittel an, als wodurch allein eine *Zufuhr* von Mineralsubstanzen auf die Felder statt fand. Den erkauften künstlichen Dünger lasse ich ganz unberücksichtigt, da so wenig gekauft wurde, dass diese Mineralbestandtheile kaum $\frac{1}{100}$ p.C. des Ganzen betragen.

---

*) Die Frage der Erschöpfung der Wiesen, die nicht mit Stalldünger oder Jauche gedüngt worden, sei jetzt vor der Hand ganz unberücksichtigt.

Tab. V.

Ueber die zur Düngerbereitung von 1845—60 verwendeten Mengen von Heu, Rapskuchen und Weizenkleie, durch deren Mineralsubstanzen eine Zufuhr von Bodenbestandtheilen auf die Felder statt fand.

Es kamen zur Verwendung als Futter:

Jahrgang.	Heu. Ctr.	Rapskuchen. Ctr.	Weizenkleie. Ctr.
1845	4680	32	—
1846	5415	187	—
1847	5610	66	—
1848	4320	250	—
1849	4110	—	—
1850	3150	—	—
1851	4320	—	—
1852	4125	135	90
1853	4935	—	—
1854	5115	757	76
1755	4506	500	293
1856	4590	625	623
1857	4360	471	324
1858	4500	500	120
1859	4185	373	48
1860	4965	500	—
in 16 Jahren in Sa.	72896	4396	1574

In diesen als Stalldünger den Feldern zugeführten Futtermitteln waren folgende Mengen von Mineralbestandtheilen enthalten.

Tab. VI.

Es waren enthalten

Ctr.		Phosphorsäure. Ctr.	Kali. Ctr.	Kieselsäure. Ctr.	Kalk. Ctr.	Magnesia. Ctr.
in 72896	Wiesenheu :	255,15	1020,60	1530,90	918,74	357,21
in 4396	Rapskuchen :	144,29	70,61	3,07	46,05	36,84
in 1574	Weizenkleie :	45,12	28,20	0,94	2,82	11,28
		444,56	1119,41	1534,94	967,61	405,33

Die Frage, an welchen Bodenbestandtheilen trat eine Verarmung, an welchen eine Bereicherung ein, lässt sich nun aus Tab. IV und VI beantworten.

Während der letzten 16 Jahre wurden laut Tab. IV, in den vom Gute verkauften Naturalien an Bodenbestandtheilen

Phosphorsäure.	Kali.	Kieselsäure.	Kalk.	Magnesia.	
Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	
1227,64	674,87	207,16	267,82	312,31	vom Felde *exportirt* und durch die nicht auf diesen Feldern gewachsenen, aber als Dünger auf dieselben gebrachten Futtermittel.
444,56	1119,41	1534,91	967,61	405,33	dem Felde *importirt.*
—783,08	+444,54	+1327,75	+699,79	+93,02	

In den 16 Jahren von 1845—1860 wurde also mein Feldercomplex um

444 Ctr. 54 Pf. Kali
1327 Ctr. 75 Pf. Kieselsäure
699 Ctr. 79 Pf. Kalk
93 Ctr. 2 Pf. Magnesia *reicher*, hingegen
um 783 Ctr. 8 Pf. Phosphorsäure *ärmer.*

Diess beträgt bei dem Areal von 670 Acker Feld eine *Bereicherung pro Acker*

von	66 Pf. Kali	in 16 Jahren oder	4,1 Pf.	p. Jahr.
„	198 Pf. Kieselsäure	„ „ „ „	12,3 „	„ „
„	104 Pf. Kalk	„ „ „ „	6,5 „	„ „
„	14 Pf. Magnesia	„ „ „ „	0,8 „	„ „

Hingegen eine *Verarmung* pro Acker
von 117 Pf. Phosphorsäure in 16 Jahren oder 7,3 Pf. p. J.

Bei der ziemlichen Regelmässigkeit der Bewirthschaftung seit 35 Jahren, die der Leser selbst aus den im Allgemeinen nicht bedeutenden *jährlichen* Veränderungen in den Zahlen der Tabellen II, III und V ersehen kann, begehe ich keinen Fehler wenn ich den ebenerwähnten Durchschnitt von 16 Jahren durch Multiplication mit 2, auf 32 Jahre ausdehne.

Das bisher Mitgetheilte lässt nun einen Blick thun auf den jetzigen Zustand meiner Felder im Vergleich mit dem vor 32 Jahren.

Die Gesammtsumme der assimilirbaren Bodenbestand-
ɜile in den Feldern hat sich in 32 Jahren in regelmässi-
r jährlicher Steigerung um 5130 Ctr. *vermehrt* (an Kali,
eselsäure, Kalk und Magnesia) und in regelmässiger jähr-
her Abnahme um 1566 Ctr (an Phosphorsäure) *vermindert*,
ıo wirklich vermehrt um 3564 Ctr.

Wir haben aus Tabelle I ersehen, dass diese Vermeh-
ng der Bodenbestandtheile eine ziemlich regelmässige
eigerung der Fruchtbarkeit zur Folge hatte, nämlich
össere Ernten.

Wenn man die Gesammtsumme der vor 32 Jahren in
ɜn Feldern vorgefundenen assimilirbaren Bodenbestandtheile
s ein geschlossenes Capital ansieht, so haben die 32 seit
ner Zeit darauf gewachsenen Ernten in Bezug auf Kali,
ieselsäure, Kalk und Magnesia Dank der Unterstützung
r Wiesen und der Rapskuchen-Einfuhr von ihren eignen
ɜberbleibseln und der ebenerwähnten Unterstützung voll-
mmen leben können, ohne dieses Capital angreifen zu
issen, ja sie konnten sogar jährlich

28 Ctr. Kali
83 Ctr. Kieselsäure
43 Ctr. Kalk
6 Ctr. Magnesia

rücklegen und das Stammcapital sonach jährlich um so
l vergrössern. Aber zur Stillung ihres Bedarfes an *Phos-*
ɔrsäure waren dieselben Nahrungsquellen nicht einmal
sreichend, so dass die Pflanzen nicht nur nicht zurückle-
n konnten, vielmehr jährlich 49 *Ctr. Phosphorsäure zu ih-*
n Lebensunterhalte dem Stammcapitale entnehmen mussten.
häufte sich von Jahr zu Jahr ein Ueberfluss von Kali,
eselsäure, Kalk und Magnesia an. Die Erschöpfung an
osphorsäure aber sehen wir von Jahr zu Jahr vorwärts
hreiten.

Wenn die jährlich wachsenden Vorräthe an allen üb-
gen Bodenbestandtheilen eine von Jahr zu Jahr sich stei-
rnde Vegetation hervorriefen, wenn jetzt 4500 Schock
arben mit 3000 *Scheffeln* Körner jährlich *mehr* auf dem-

selben Areal producirt werden als vor 32 Jahren, so ist es klar, dass auch so viel Phosphorsäure jetzt dem Boden jährlich *mehr* entzogen wird, als in den 3000 Scheffeln Mehrertrag enthalten ist.

Mit der gesteigerten Productionskraft des Bodens hat also in diesem Falle auch die Geschwindigkeit der Erschöpfung desselben zugenommen. Also je stärker und stärker die Ernten werden, desto mehr und mehr Procente des Phosphorsäurevorrathes im Boden werden jährlich demselben ohne Ersatz entzogen. So lange dieser Vorrath noch im Ueberflusse vorhanden, so lange wachsen die Ernten noch von Jahr zu Jahr, bis sie das letzte assimilirbare Pfund Phosphorsäure dem Felde entzogen haben.

Wenn, wie diess in den meisten Fällen statt findet, ein grosser Theil der Phosphorsäure, die der Boden von Natur enthält, sich nicht in einem assimilirbaren Zustande befindet, sondern erst durch den Contact mit den verwitternden Einflüssen der Atmosphäre in einen solchen übergeführt werden muss, so ist es klar, dass die Vegetation in einem Jahre nur so viel davon dem Boden entziehen kann, als in diesem Jahre assimilirbar wurde. Wenn nun, wie wir sehen, die Vegetation von Jahr zu Jahr sich steigerte und vermöge des Ueberflusses von Kali, Kieselsäure etc. sich von Jahr zu Jahr eine grössere Menge vegetabilischer Substanzen (sei es nun eine grosse Anzahl oder eine intensivere Einzelentwickelung der Pflanzen) auf diesem Areal erzeugte, so ist es wahrscheinlich, dass die relative Verminderung des Körnerertrags darauf beruht, dass der im Boden vorhandene Phosphorsäurevorrath in einer grösseren Anzahl Pflanzen oder einem grösseren Quantum Pflanzensubstanz sich verbreiten musste, während eben jener Vorrath im Boden sich alljährlich verminderte. Da nun neuere Untersuchungen nachgewiesen haben, dass die Pflanze bis zur Blüthezeit schon alles Material, das sie zur Fruchtbildung verwendet, in ihrem Körper angehäuft hat, so versteht man wenigstens, dass bei einem gewissen beschränktem Vorrath an Phosphorsäure im Boden bei gleichzeitiger Gegenwart aller übrigen nothwendigen Mineralbestandtheile, eine erhöhte Pro-

duction an Pflanzenkörper (Stroh) erfolgen und jener Ueberschuss an Phosphorsäure, den die später folgende Körnerbildung noch in Anspruch nimmt, doch fehlen kann.

In der That stellte auf meinen Feldern von Jahr zu Jahr eine *Anhäufung* von Kieselsäure, Kali, Kalk und Magnesia und eine *Abnahme* an *Phosphorsäure* sich ein. Von Jahr zu Jahr vermehrte sich die Fruchtbarkeit der Felder, ersichtlich aus den allmählich zunehmenden Ernten an Korn und Stroh. Wenn aber die Stroherträge jetzt 2 mal, so sind die Körnererträge nur ½ mal grösser als früher, — strohreichere, körnerärmere Ernten als früher. Wenn also der Vorrath an *assimilirbarer* d. h. aufgeschlossener den Pflanzen geniessbarer Phosphorsäure in meinen Feldern früher ausreichte, um normal entwickelte Körnerernten zu liefern, so hat sich derselbe jetzt schon so weit vermindert, dass die jährliche Verwitterung des Bodens nicht mehr im Stande ist eine den gesteigerten Ansprüchen der jetzt üppigeren Vegetation entsprechende Menge Phosphorsäure in assimilirbaren Zustand überzuführen. Aber auch die Wirkung der Verwitterung wird aufhören müssen wenn der Vorrath an Phospsphorsäure seinem Ende nahe kommt.

Die Verminderung des Phosphorsäuregehaltes meiner Felder ist also nicht nur nachgewiesen an der jährlichen nicht ersetzten Ausfuhr von Phosphorsäure durch den Verkauf von Feld- und Viehproducten, sondern die Erschöpfung des Bodens an Phosphorsäure ist auch sichtbar an den Ernteergebnissen der Felder.

LIV.
Beiträge zur Kenntniss der Wolle und ihrer Bestandtheile.

Von

Dr. **Hermann Grothe.**

Ueber den Schwefelgehalt der Wolle besitzen wir wenig Arbeiten eingehender Natur. Chevreul*) ist fast der einzige, der sich nicht darauf beschränkte nur den Schwefelgehalt mittelst der Elementaranalyse zu bestimmen, sondern Versuche anstellte zur Erörterung der Fragen: „ob der Schwefelgehalt der Wolle zur Organisation der Faser nothwendig sei", und „ob der Schwefel in der ganzen Faser vertheilt sei". Er zeigte, dass der Schwefel nicht absolut nöthig sei zur Constitution der Wollfaser, indem die Faser nach der Entschwefelung die Structur nicht verliere, und vermuthete, dass der Schwefel der Wolle in einem anderen, dem eigentlichen Horngewebe nur beigemengten Körper enthalten sei.

Diese Versuche Chevreul's und die daraus aufgestellten Resultate erregen zuerst zwei Bedenken, welche Gegenstand einiger Untersuchungen meinerseits geworden sind:

1) Ist es möglich, die Wolle vollständig zu entschwefeln, ohne ihre Structur zu vernichten?

2) Ist es wahr, dass der Schwefel in einem dem eigenthümlichen Hornkörper der Wollfasern beigemengten Körper enthalten ist?

Zur Beleuchtung der ersten Frage will ich gleich anfangs anführen, dass nach der vollständigen Entschwefelung der Wolle, die Chevreul durch 28malige Behandlung derselben mit $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes Kalk und 40 Th. Wasser veranlasste, die Wolle ihre Festigkeit der Fasern ganz ver-

---

*) *Compt. rend. 1840. prém. Sém. No. 16.* Schlossberger, Chemie der Gewebe des Thierreichs 281. v. Gorup-Besanez, Chemie III, 145.

:; die Fasern erschienen jetzt plattgedrückt, an den Rän-
rn zerrissen und mit Längsstreifen versehen. Chevreul
terliess es auch, die entschwefelten Haare und die schwe-
haltigen Producte aus ihnen zu untersuchen. Somit folgt
raus auch keine Gewissheit, dass die Haare vollständig
tschwefelt waren.

Frühere Untersucher haben die Behauptung ausgespro-
en, dass schon beim Kochen mit Wasser der Wolle
hwefel entzogen werde. Das ist allerdings richtig, sobald
n gewöhnliches Fluss- oder Brunnenwasser dazu verwen-
t, welches stets alkalische Salze, Metallsalze etc. enthält,
nn auch in ganz geringen Mengen. Mit destillirtem
asser ist es jedoch unmöglich, den Wollen, wie sie vom
haf nach der Wäsche mit kaltem Wasser und gründlicher
inigung ohne starke Laugen vorkommen, Schwefel zu
tziehen. Beim Kochen der Wolle mit Wasser soll sich
mlich Schwefelwasserstoff bilden; beim Kochen der Wolle
t destillirtem Wasser ist diese Schwefelwasserstoffent-
ckelung nicht nachweisbar, noch ein Schwefelverlust der
olle auf analytischem Wege zu ersehen. Bei Zunahme
s Gehaltes an alkalischen Salzen im Wasser wird natür-
h die Schwefelentziehung in den damit gekochten Wollen
ı so grösser, als das Wasser mehr von den Salzen ent-
lt. Den höchsten Grad der Schwefelentziehung erreicht
ın, wenn man die Wolle in kochende Lösung von Aetz-
li einträgt, und, nachdem die Auflösung der Wolle in der
hr starken Kalilösung begonnen hat und etwas vorge-
hritten ist, concentrirte Essigsäure (auch Weinsäure, Ci-
onensäure) hinzufügt. Das sich entwickelnde Schwefel-
ısserstoffgas kann man in ein Gefäss mit Metallsalzlösung
B. mit Kupfervitriollösung leiten und eine ziemlich starke
hwefelmetallbildung beobachten. Durch mehrere Male
ıeuten Zusatz von Essigsäure und Aetzkalilösung kann
ın die Schwefelwasserstoffentwickelung von Neuem erre-
n, bis endlich dieser Process aufhört. Setzt man dann
der Flüssigkeit kaltes Wasser, so fällt ein schlammiger
ederschlag zu Boden, der auf dem Filter gesammelt,
:htig mit heissem und kaltem Wasser ausgewaschen, doch
ch Schwefelgehalt zeigt, wenn auch in geringer Menge:

0,3—0,4 p.C. Man erkennt den Schwefelgehalt in diesem Rückstande noch bei der Verbrennung desselben, an dem sich entwickelnden Geruch nach Schwefelkohlenstoff. Die durch das entwickelte Schwefelwasserstoffgas gebildeten Schwefelmetalle repräsentiren jedoch keineswegs den Schwefelgehalt der Wolle abzüglich der im Rückstande verbliebenen Schwefelmenge, sondern, abgerechnet den Verlust durch Entweichen, hat sich ein Theil des Schwefels mit dem Kali der Lösung zu Schwefelkalium verbunden.

Um die Wirkung der einzelnen Alkalien auf den Schwefel zu prüfen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, welche ich hier zum Theil wiedergeben will.

Ich verwendete zu diesen Versuchen ein und dieselbe Wollsorte, deren Schwefelgehalt ich zuvor durch Elementaranalyse festgestellt hatte auf 2,2, wandte die Lösungen der Salze in gleichem Volumen und verhältnissmässiger Concentration an und fügte stets ein gleiches Quantum Säure hinzu.

Durch	destillirtes Wasser	erhielt	ich	0,0 S.	aus 100 Th. Wolle.
„	kohlensaures Natron	„	„	0,6 „	
„	kohlens. Ammoniak	„	„	0,4 „	
„	Aetznatron	„	„	1,2 „	
„	Aetzkali	„	„	1,5 „	

Indem ich noch mehrere andere Wollen meinen Versuchen zu Grunde legte, erhielt ich ganz verschiedene Resultate, deren Grund im Folgenden hinreichend beleuchtet wird.

Die Analytiker differiren in ihren Angaben über den Schwefelgehalt der Wolle wesentlich. Chevreul giebt an 1,78 p.C., von Bibra 0,8—0,9 p.C. Mulder erhielt etwas mehr und Scheerer übernahm die Schwefelmenge, welche Chevreul fand. Zu diesen Differenzen tragen zu Folge meiner Versuche folgende Punkte die Schuld:

1) Die Analytiker hatten zu ihren Analysen ganz verschiedene Wollsorten.

2) Die Analytiker trockneten die Versuchsproben bei verschiedenen Temperaturgraden.

Für den ersten Punkt sprechen die Resultate vieler Untersuchungen, welche nachweisen, dass die klimatischen Verhältnisse, die Nahrung und Pflege des Thieres, endlich

och der Standort des Haares auf dem Körper von Einfluss nd auf die Bestandtheile der Haare.

Für den zweiten Punkt aber entscheidet die Angabe er Analytiker selbst, welche verschiedene Temperaturen inhielten. Sodann aber zeigt die grosse Hygroskopicität arauf hin, besonders das Trocknen der Wolle bei höherem rade vorzunehmen, und wieder die Constitution der Wolle einen zu hohen Grad der Temperatur zum Trocknen zu enutzen, da bei 120°, oft schon etwas früher, Schwefel-ohlenstoffentwickelung aus der Wolle beginnt, somit von ornherein ein Verlust an Schwefel stattfindet. — Anderer-its aber verursacht ein Trocknen bei zu geringer Tem-eratur bei der Wägung der Wolle Fehler durch die Hy-oskopicität der Wolle.

Fast jede Wolle enthält in gewöhnlichem Zustande ‑—16 p.C. Feuchtigkeit, nach Mauméné sogar 15 p.C., id ein Trocknen an der Luft entfernt davon nur etwa im instigen Falle 6—7 p.C., zumal man beim Trocknen der olle directes Sonnenlicht zu vermeiden hat. Dagegen eht die Wolle aus feuchter Luft schnell einen sehr be-eutenden Feuchtigkeitsgehalt an. Bei Prüfungen dieser rt erhielt ich eine Feuchtigkeitsaufnahme von 0,5 p.C. in 1 St., in einem anderen Falle 0,3 p.C. und im dritten Fall 5 p.C. Daraus resultirt eine Feuchtigkeitsaufnahme pro t. = 0,02 p.C. — Ich trocknete die Wolle vor der Wä-ung zu den Analysen bei 110° C., weil bei dieser Tem-eratur der ganze hygroskopische Feuchtigkeitsgehalt ent-rnt, aber durch Zersetzung in Folge der Wärmewirkung ein anderer Bestandtheil der Wolle entzogen wird. Zur nalyse bediente ich mich ausser der Liebig'schen Me-iode, noch der mit schwefelfreiem Natron und Salpeter, alzsäure, Chlorbaryum etc. In nachstehender Tabelle hre ich aus der grossen Anzahl meiner Versuche nur die ı, die die differirendsten Resultate lieferten.

Wollsorte.	Untersuchung: 1.	2.	3.	Bezugsquelle.
Haidschnucke	3,2	3,4	3,0	Fr. Grothe, Salzwedel.
Englische Wolle, 30r CC.	2,3	2,4	2,0	William Herz, Breadfort.
„ „ 30r X	2,5	2,5	2,4	William Herz, Breadfort.
Alpaka, weiss	3,1	2,6	2,8	Gerhardt und Hay, Leipzig.
Vicunna	1,9	1,3	1,7	Eduard Weber, Berlin.
Streichwolle, 6 Stck.	2,7	2,4	2,5	Hubert Alt, Montjoie.
„ 10 Stck.	1,9	2,1	2,0	Hermes u. Hey, Berlin.
Kammwolle, FF	1,6	1,8	1,8	Lesser, Berlin.

Man ersicht aus diesen Resultaten, wie sehr der Schwefelgehalt in den einzelnen Wollen schwankt. Als mittlerer Werth resultirt meinen Versuchen ein Schwefelgehalt von 2,31 p.C. Der Werth, den Chevreul fand, kommt demselben am nächsten, besonders wenn man die Bemerkung Schlossberger's*) berücksichtigt, dass Chevreul seinen Werth mit Hülfe der ungenauen Methode mit NO_5 gefunden habe, bei welcher sich bekanntlich etwas Unterschwefelsäure etc. bildet. Der Werth von Bibra's ist mir am unerklärlichsten, denn in keinem Falle, selbst bei den zartesten und feinsten Wollen konnte ich einen niedrigeren Werth des Schwefelgehaltes als 1,3 p.C. erhalten.

Im Allgemeinen scheint auch der Schwefelgehalt mit der Stärke und der Kräuselung der Wollhaare in einem Verhältniss zu stehen, und greift man weiter, so kann man diess Verhältniss an anderen Haaren weiter verfolgen.

Nach Feststellung des eigentlichen Schwefelgehaltes der betreffenden Wolle kann man bei Entschwefelungsversuchen schon von vornherein einen ziemlich sicheren Schluss machen auf den Grad der Entschwefelung. Aus den vorher angeführten Erörterungen, Versuchen und Untersuchun-

*) Schlossberger, Chemie der Gewebe etc. 281.

n folgen über die sub. 1 aufgeworfene Frage die Antorten:

a) Die Entschwefelung der Wolle ist durch Alkalien ɔglich, jedoch ohne Aufgabe der Structurverhältnisse der ıser nur bis zu einem gewissen Punkte der Schwefelentəhung.

b) Vollständige Entschwefelung der Wolle ist nur mögh unter Anwenduug von Aetzalkalien und durch vollständge Zerstörung der Fasern. Auch dann noch bleibt ein einer Schwefelantheil in dem Rückstande übrig.

Knüpfen wir daran gleich eine Beleuchtung der zweiı Frage: ob der Schwefel mit einem dem eigentlichen ɔrnkörper beigemengten Körper verbunden sei!

Wenn nach dem Vorhergehenden zur gänzlichen oder ɔglichst vollständigen Entschwefelung der Wolle die Zerırung der Faser nöthig ist, so folgt wohl mit einiger Gessheit daraus, dass dem eigentlichen Hornkörper Schwefel iwohnt, während wieder ein anderer Theil des Schwefelhaltes jener Frage gemäss einem dem eigentlichen Hornrper nur beigemengten Körper zuzuschreiben ist. Es tt nämlich bei den Untersuchungen die Erscheinung lebft ins Auge, dass ein Theil des Schwefels schon durch linde wirkende Agentien der Wolle entzogen wird, und esen Theil schreibe ich auf Rechnung des beigegebenen əmden Körpers, während jener nicht durch die stärksten gentien zu entfernende Schwefel dem eigentlichen Hornırper innig verbunden sein wird.

Somit würde die zweite Frage nach beiden Seiten hin ıantwortet sein.

Für die Annahme eines Schwefelantheils, der mit dem m eigentlichen Hornkörper beigemengten Körper verbunn ist, spricht noch die Thatsache, dass eben so leicht, e ein Antheil des Schwefels durch Agentien der Wolle tzogen werden kann, auch die Wolle ihr dargebotenen hwefel aufnehmen kann. — Der dem eigentlichen Hornırper beigemengte Körper, welcher den Schwefel bindet, heint der Farbstoff der Wolle zu sein. Diess geht s dem eigenthümlichen Verhalten desselben schwefliger ıure gegenüber hervor, indem, wie auch Leuchs und

Dr. Weber nach zahlreichen Versuchen behaupten, der Bleichprocess der Wolle mittelst schwefliger Säure darauf beruht, dass der Farbstoff der Wolle mit der schwefligen Säure farblose Verbindungen eingeht, — ferner daraus, dass die Nüance des Farbstoffs nach Behandlung der Wolle mit alkalischen Laugen z. B. mit Sodalösung viel schärfer auftritt als vorher, und dass solche Behandlung stets eine Schwefelentziehung zur Folge hat. Aus vielen Versuchen und Beobachtungen bei Gelegenheit, die praktische Operationen mir boten, wie auch bei solchen, die ich eigens zu dem vorliegenden Zwecke vornahm, fand ich folgende Resultate für die Aufnahmefähigkeit der Wolle gegen Schwefel.

Für die praktische Verwendung fand ich auf 100 Th. Wolle 5 Th. Schwefel als zur erforderlichen Bleichung genügend. Schwefelt man dann die Wolle noch weiter, so tritt in derselben allmählich eine grünlichgelbe Färbung auf und von dem Punkte an verbindet sich der Schwefel nicht mehr so innig mit der Faser, sondern hängt sich mechanisch daran. Indem ich in verschiedenen Stadien des Schwefelns Wolle auf Schwefelgehalt untersuchte, fand ich bei

a) Kammwolle	nach	12 St.	2,5 S.
„	„	18 „	2,6 S.
„	„	24 „	2,68 S.
b) Streichwolle	„	12 „	3,1 S.
„	„	18 „	3,27 S.
„	„	24 „	3,28 S.

Rechnet man für a den eigentlichen Schwefelgehalt nämlich 1,8 p.C. ab, so zeigt sich eine Zunahme des Schwefelgehaltes um 0,7; 0,8; 0,82. Subtrahirt man den Werth des eigenthümlichen Schwefelgehaltes der betreffenden Streichwolle b mit 2,6, so erhält man für die Aufnahme an Schwefel die Werthe 0,5; 0,67; 0,68.

Dieser durch den Schwefelungsprocess zugefügte Schwefel ist aber sehr leicht entfernbar, zum Theil schon durch Spülen in heissem, ja in kaltem Wasser, gänzlich durch Laugen.

Wie lose der durch das Schwefeln eingeführte Schwefel der Wolle verbunden ist, geht auch noch daraus hervor, dass bei solcher geschwefelten Wolle, wenn sie in feuchter

Luft hängt, sich Schwefelsäure zu bilden scheint und die Faser ihre Festigkeit nach einiger Zeit verliert. Besonders deutlich tritt das auf, wenn man gut geschwefeltes Wollgarn mit gefärbtem Garn zusammen in feuchter Luft aufhängt. Das gefärbte Garn verliert dann nach einiger Zeit an den Stellen, wo es mit dem geschwefelten in Berührung steht, seinen Farbton, und zwar erscheint dabei die Nüance oder Entfärbung, die man auch durch directe Befeuchtung des gefärbten Garnes mit schwefelsäurehaltendem Wasser erhalten kann.

Endlich komme ich noch auf einen Punkt zu sprechen, welcher mit in der Behauptung Chevreul's zu liegen scheint. Indem Chevreul nämlich sagt, dass der Schwefel in der Wolle, einem dem eigentlichen Hornkörper beigemengten Körper verbunden sei, dass derselbe entfernbar sei ohne Structurveränderung der Faser selbst, drückt er dadurch aus, dass der Schwefel eine unnöthige Beimischung in der Wolle sei. Wenn schon oben wohl hinreichend gezeigt wurde, dass der Schwefel ohne Structuraufgabe der Faser nicht ganz aus derselben zu entfernen ist, so gewinnt bei Beachtung der Beizoperation der Schwefel eine eigenthümliche Bedeutung. Thatsache ist das, dass nach der Behandlung der Wolle in der Beizflüssigkeit, in der letzteren stets ein Theil der Beizbasis, an Schwefel gebunden, nachzuweisen ist, dass ausserdem nur ein sehr geringer Theil Beizbasis oder Beizsäure von der Faser selbst aufgenommen wird. Es liegt bei Betrachtung dieser Erscheinungen wohl der Gedanke nahe, dass die Wirkung der Beize theilweise auf Fortschaffung des lose gebundenen Schwefels in der Wolle beruhe. Der Schwefelgehalt der Wolle, hauptsächlich der losergebundene Schwefelgehalt kann in keiner Weise der Farbstoffaufnahme conveniren und wird in der Praxis auch stets durch dem Färben vorhergehendes Waschen in Seife, Lauge etc. factisch beseitigt, dann aber würde es andererseits sehr wunderbar sein, wenn die so sehr geringen Mengen von Basis oder Säure, welche in der Faser nach dem Beizen nachzuweisen sind, allein die Kraft der Färbung der Faser haben sollten, nach An-

wendung des Farbenbades. Vielmehr scheint die theilweise Entschwefelung der Faser eine Hauptaction der Beize zu sein.

LV.
Ueber Hexylverbindungen.

Von

Erlenmeyer und **Wanklyn.**

(Aus d. Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Von d. Verf. mitgetheilt.)

Als wir gerade mit der ausführlichen Untersuchung des aus Mannit gewonnenen Hexyljodürs und seiner Derivate beschäftigt waren, kam uns eine Abhandlung von A. Würtz „über die Hydrate der Kohlenwasserstoffe" zu Gesicht, welche es uns uns als zweckmässig erscheinen lässt, unsere bis hierher erhalten Resultate schon jetzt vor Beendigung unserer Arbeit zu veröffentlichen.

1) *Hexyljodür.*

Das unmittelbare Product*) der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Mannit stellt nach der Reinigung von Jod eine olivengrüne Flüssigkeit dar, aus welcher sich bei längerem Stehen feste Krusten von brauner Farbe absetzen, die nur wenig an Alkohol abgeben. Die abgegossene Flüssigkeit hat ihre Farbe fast nicht geändert. Die Analyse

---

*) Die genauere Darstellungsweise des Hexyljodürs wurde am 7. März 1862 dem naturhist.-med. Verein zu Heidelberg mitgetheilt: „Es zeigte sich, dass man fast die theoretische Menge von Hexyljodür erhält, wenn man 24 Grm. Mannit (es ist nicht gut mehr anzuwenden, weil sonst theilweise Verkohlung eintritt) mit 300 C.C. Jodwasserstoffsäure von 126° Siedepunkt in einem raschen Kohlensäurestrom der Destillation unterwirft. Das Destillat, welches in etwa einer Stunde übergegangen ist, bildet zwei dunkle Schichten, von denen die untere aus rohem fast schwarz erscheinendem Hexyljodür besteht."

dieses rohen mit geschmolzenem Chlorcalcium getrockneten Jodürs ergab 35,01 Kohlenstoff statt 33,96 und 58,50 Jod statt 59,91.

Dasselbe wurde dann zu destilliren versucht. Es zeigte sich aber sogleich beim Erwärmen ehe Sieden eintrat, Zersetzung unter Entwickelung von Jod und Jodwasserstoff. Es wurde desshalb Wasser zugesetzt und in einem Salzbad von 110°, während ein Kohlensäurestrom hindurchgeleitet wurde, erhitzt. Das Destillat bestand aus Wasser und vollkommen farblosem Jodür. Bei einer zweiten Operation wurde die Reinigung in der Weise vorgenommen, dass durch das rohe Jodür in einer Retorte ein Strom von Wasserdampf hindurch geleitet wurde. Die Destillation verlief so weit rascher und mit geringerem Verlust. Das erhaltene Jodür wurde mit Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

Angewandte Substanz	0,4102		0,3878
	Kohlenstoff.	Wasserstoff*).	Jod**).
Gefunden	34,03	6,19	59,87
Berechnet	33,96	6,13	59,91

für die Formel $\text{Є}_6H_{13}J$.

Aus diesen Resultaten geht wohl unzweifelhaft hervor, dass das directe Product der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit die Zusammensetzung $\text{Є}_6H_{13}J$ besitzt und ein homogener Körper ist, d. h. nicht ein Gemenge verschiedener Jodüre mit geringerem Kohlenstoffgehalt als Є_6 darstellt.

Das *specifische Gewicht* dieses reinen Jodürs wurde bei 0° bezogen auf Wasser bei 4° = 1,4447, bei 50° = 1,3812 gefunden. Diess entspricht einem Ausdehnungscoëfficient für 50° von 0,0460 (ungefähr $\frac{1}{4}$ der Gase). Unsere früheren

*) Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde mit chromsaurem Blei und doppelt-chromsaurem Kali mit vorgelegtem Kupfer ausgeführt.

**) Die Jodbestimmung wurde in der Weise vorgenommen, dass das Jodür mit einer Lösung von Natriumalkoholat einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt, und dass nachdem Alkohol und die kohlenstoffhaltigen Zersetzungsproducte abdestillirt waren, aus dem Rückstand das Jod mit Silber auf gewöhnliche Weise gefällt und bestimmt wurde.

Angaben über das specifische Gewicht in den Verhandlungen des naturh.-med. Vereins zu Heidelberg sind die folgenden:

„Das specifische Gewicht dieser stark lichtbrechenden Flüssigkeit wurde bei 0° = 1,4396 und bei 79° = 1,3348 gefunden.“

Der *Siedepunkt* wurde bei 763 Mm. Druck zu 167,5 corrigirt gefunden. Während der Destillation trat eine schwache Färbung in Folge von geringer Zersetzung ein.

Um eine ungefähre Vorstellung von der Zersetzbarkeit des Jodürs in höherer Temperatur zu haben, wurden 16,5 Grm. bei 165° im Oelbad in einem langsamen Strom von Kohlensäure erhitzt, bis noch 9,2 Grm. zurückgeblieben waren. Dieser Rückstand war von freiem Jod gefärbt, zeigte einen corrigirten Siedepunkt von 167° und ein spec. Gewicht von 1,4639 bei 0°.

Ferner wurde eine kleine Menge von Hexyljodür in einem zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 230° erhitzt. Es wurde etwas Jod in Freiheit gesetzt, aber kein Gas gebildet und der mit saurem schwefligsauren Natron gereinigte Röhreninhalt schien fast unverändertes Jodür zu sein.

Unsere früheren den Siedepunkt betreffenden Angaben sind die folgenden:

„Die Flüssigkeit begann bei 158° zu destilliren, das Thermometer stieg auf 167°, und als das Destillationsgefäss trocken war, zeigte das Thermometer 170°.“

Bezüglich der *Löslichkeit* des Jodürs machten wir vorläufig folgende Erfahrungen: In Aether löst es sich in allen Verhältnissen, von absolutem Alkohol verlangt es mehr als sein gleiches Volum. Wenig Wasser verringert das Lösungsvermögen des Alkohol sehr bedeutend, so dass das Jodür in sehr verdünntem Alkohol fast unlöslich ist.

Chemisches Verhalten des Hexyljodürs.

Weingeistige Kalilösung. Die am meisten in die Augen springende Zersetzung des Jodürs, welche, wie wir schon bei unserer ersten Mittheilung über dasselbe angaben, mit der grössten Leichtigkeit stattfindet, ist die, welche es beim Behandeln mit weingeistiger Kalihydratlösung erleidet. Wenn

n Hexyljodür mit einer solchen Lösung nur kurze Zeit 100° in Berührung lässt, so wird es, wenn man eine zur sung hinreichende Menge von Alkohol angewendet hat, er Abscheidung von Jodkalium in Hexylen zersetzt. Es einen hierbei noch verschiedene Nebenproducte aufzutreten, l wir sind im Augenblick mit der Bestimmung derselben Anwendung einer grösseren Menge von Jodür beschäft. Die Resultate, welche dabei erhalten werden, sollen ter mitgetheilt werden. (Natriumalkoholat wirkt ebenso.)

Bei einem Versuch wurden von 29 Grm. Jodür 5,5 Grm. cknes Hexylen erhalten. Wenn bei der Zersetzung das xylen einziges Product wäre, so hätten 11,49 Grm. erten werden müssen.

Wasser. Ungefähr gleiche Volume Wasser und Hexyllür wurden in zugeschmolzenem Rohr längere Zeit auf 0 bis 200° erhitzt. Die wässrige Flüssigkeit lieferte mit igsaurem Blei einen bedeutenden Niederschlag von Jodi, und die ölige Flüssigkeit zeigte sich bestehend aus xylen und noch unzersetztem Jodür.

Essigsäure. Fast absoluter Eisessig (4 Vol.) löste Heljodür (1 Vol.) zu einer vollständig homogenen Flüssigit auf; diese Lösung in zugeschmolzenem Rohr längere it auf 160° erhitzt, erlitt keine bemerkbare Veränderung.

Essigsaures Blei. Zu einer Lösung des Hexyljodürs in sigsäure wurde Bleizucker hinzugesetzt und in einer Rete erhitzt. Es schied sich viel Jodblei aus, aber es bilte sich kein Essigäther. Das einzige bis jetzt bestimmt annte Product war Hexylen.

Quecksilber wirkt in einem zugeschmolzenen Rohr im nnenlicht sogleich auf Hexyljodür ein, es bildete sich viel lquecksilber und eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr ' siedete. Gas wurde nicht erzeugt. Die Reaction verwahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$(\text{€}_6H_{13}J)_2 + Hg = HgJ_2 + \text{€}_6H_{12} + \text{€}_6H_{14}.$$

Natrium schien schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Hexyljodür zu wirken, es bildete sich um das Metall blaue Kruste. Im Wasserbad in zugeschmolzenem r erhitzt ging die Reaction weiter. Beim Oeffnen der re entwich ein brennbares Gas (wahrscheinlich Wasser-

stoff). Die vorhandene Flüssigkeit enthielt einen bei ungefähr 70° siedenden Theil und unzersetztes Jodür. Ein anderes Product wurde nicht nachgewiesen. Wahrscheinlich verliefen zwei Reactionen neben einander her:

$$1)\ (C_6H_{13}J)_2 + Na_2 = C_6H_{12} + C_6H_{14} + (NaJ)_2$$

$$2)\ (C_6H_{13}J)_2 + Na_2 = (C_6H_{12})_2 + H_2 + (NaJ)_2.$$

Denn die Fraction 70° wurde nur zum Theil von Schwefelsäure aufgenommen und der unlösliche Theil zeigte unzweifelhaft den Geruch des Hexylhydrürs.

Oxalsaures Silber in lufttrocknem Zustand 1) *ohne Zusatz*: 7,5 Grm. und 9,2 Grm. reines Hexyljodür wurden im Wasserbad in zugeschmolzenem Rohr längere Zeit erhitzt. Es bildete sich Jodsilber. Die Flüssigkeit im Wasserbad destillirt, lieferte 1,1 Grm. Product vom Siedepunkt und Geruch des Hexylens, welches heftig auf Brom wirkte und von Schwefelsäure aufgenommen wurde, indem es Hexylalkohol lieferte. (Siehe unten bei Hexylen.) Der Rückstand in der Röhre wurde mit Wasser gemischt und über freier Flamme destillirt. Es ging anfangs mit den Wasserdämpfen noch etwas Hexylen über und zuletzt liess sich deutlich der Geruch des Alkohols erkennen. Es scheint sonach etwas oxalsaurer Hexyläther gebildet worden zu sein. Es ist noch zu bemerken, dass die wässrige Flüssigkeit vor der Destillation eine stark saure Reaction zeigte und mit Chlorcalcium einen bedeutenden Niederschlag lieferte. 2) *Unter Zusatz von Wasser*. 20 Grm. rohes Jodür wurden mit 15 Grm. oxalsaurem Silber und etwas Wasser bei 100° erhitzt, es bildete sich Jodsilber und aus dem Destillat wurden 5 Grm. reines Hexylen und ein höher als dieses siedender Theil von dem Geruch des Alkohols gewonnen, aus dem Rückstand krystallisirte Oxalsäure. 3) *Unter Zusatz von Aether*. 12,5 Grm. rohes Jodür wurden mit 10 Grm. oxalsaurem Silber und 25 Grm. Aether im Wasserbade mit aufsteigendem Kühlrohr erhitzt. Es bildete sich sehr langsam Jodsilber und blieb sehr viel Hexyljodür unzersetzt. Im Destillat konnte mit Sicherheit nur Hexylen nachgewiesen werden. Es muss bemerkt werden, dass die beiden letzten Versuche früher angestellt wurden als der unter 1 angegebene.

Zink und Wasser. 28 Grm. reines Hexyljodür wurden
vorher durch Schwefelsäure corrodirtem Zink und mit
sser im zugeschmolzenem Rohr im Oelbad bei 160 bis
⁰ erhitzt. Das erhaltene Destillat roch stark nach He-
ən, es wurde mit Brom und hierauf mit saurem schweflig-
:en Natron behandelt, gewaschen, über geschmolzenem
orcalcium getrocknet und im Wasserbad destillirt. Die
rgehende Flüssigkeit zeigte den Siedepunkt 69⁰ und
:ug 4,5 C.C. Ihr spec. Gewicht betrug bei 16⁰ 0,6671.

Zink und Alkohol. In 2 zugeschmolzenen Röhren wur-
je 28 Grm. reines Hexyljodür mit Alkohol und corro-
em Zink mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt, das
ch Wasser abgeschiedene Product aus beiden Röhren
rug 20,7 Grm. Es wurde aus einer Retorte mit aufstei-
dem Hals und absteigender Kühlröhre bei in die Flüs-
:eit eintauchendem Thermometer fractionirt und in 3
tionen getrennt.

1) Unter 100⁰ wurden 10 Grm. aufgefangen. Diese
ction roch stark nach Hexylen.

2) Zwischen 100 und 170⁰.

3) Ueber 170⁰ blieb in der Retorte zurück.

Von 2 wurde bei einer 2. Destillation noch ein grosser
il unter 100⁰ gewonnen. Ein geringer Theil ging zwi-
:n 100 und 130⁰ über und es blieb ein geringer Rück-
.d. Die Fraction 100—130⁰ wurde zu 2 gegeben.

Die Fractionen unter 100⁰ wurden mit Schwefelsäure
andelt, es blieben davon im Ganzen 8,7 Grm. unver-
.den. Diese wurden mit Kali getrocknet und destillirt.
ra 6,7 Grm. zeigten den Siedepunkt 68,5 bis 70⁰ bei
,3 Mm. Druck. Die Analyse mit Kupferoxyd und über-
ɔrsaurem Kali am Ende des Rohrs lieferte von 0,2736
a. Substanz:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Gefunden	82,21	16,12
Berechnet	83,72	16,28

für die Formel $€_6H_{14}$.

Die spec. Gewichtsbestimmung ergab 0,6645 bei 16,5⁰.

Nach der Analyse zu urtheilen, war das Hexylhydrür
ıt rein (es enthielt wahrscheinlich noch etwas Jodür),



Wir brachten dieses noch nicht gan
mit *Chlor* zusammen, indem wir es zu ein
doppelt-chromsaurem Kali und Salzsäure hi
längerer Berührung destillirte es unverän
gleiches Resultat wurde erhalten, als Jod
aufgelöst und Chlor eingeleitet wurde. Na
der in Wasser unlöslichen Flüssigkeit mit s
sauren Natron und Kalihydrat, Waschen
über Chlorcalcium zeigte sich das spec. Ge

Brom wirkte auf das Hydrür nur se
Die braune Flüssigkeit veränderte ihre
mehrerer Tage im directen Sonnenlicht n
ebenso nicht beim Erhitzen auf 160°, als si
Erhitzen wieder dem Sonnenlicht ausgese
färbte sie sich. Beim Oeffnen des Rohrs e
unter siedenähnlichem Aufwallen Ströme v
stoff, die den grössten Theil des Products

Silberoxyd und Wasser. 195 Grm. ro
wurden im Wasserbad mit der stöchiometri
Wasser vertheiltem Silberoxyd längere Z
hatte sich viel Jodsilber gebildet, aber das
stillirte Product wurde von Neuem mit feuc
digerirt, wieder mit Wasser destillirt und d
saurem Kali getrocknet und fractionirt.

Bei 70° trat Sieden ein, das Therm

Die zweite Fraction wurde über Nacht mit entwässertem pfervitriol zusammengestellt und fractionirt. Zwischen —150° ging die grösste Menge über, ein kleiner Theil gte höheren Siedepunkt. Die Fraction 138—150° wurde der mit Kupfervitriol zusammengestellt und nochmals tillirt. Ehe das Thermometer 138° erreicht hatte, gingen ige Tropfen über, welche getrennt aufgefangen wurden. r Rest siedete beinahe constant bei 138 bis 142°. Nochls fractionirt: derselbe Siedepunkt. Bei einer weiteren stillation wurde der über 140° siedende Theil besonders sammelt und der unter 140° destillirte Theil verwendet.

Das erhaltene Product wurde auf Jod geprüft, es ent-lt eine deutlich nachweisbare Menge und die Analyse ab 63,5 p.C. Kohlenstoff.

Um das Jod zu entfernen, wurde mit Kalihydrat dige- und getrocknet.

Bei der Destillation ging zuerst Hexylen über. Der t zeigte einen Siedepunkt von 135—137°.

Die Analyse desselben ergab 67,28 p.C. Kohlenstoff. s Product war noch jodhaltig. Es wurde desshalb nochls mit feuchtem Silberoxyd längere Zeit digerirt, dann itzt, um das Hexylen wegzudampfen und nun mit sser destillirt, durch eine Glashahnbürette getrennt und r Kupfervitriol getrocknet. Bei der Destillation ging rst etwas Hexylen über. Es wurde dann bis über 130° itzt und jetzt erst die Vorlage gewechselt.

Der Rest zeigte einen constanten Siedepunkt von 136° 758 Mm. Druck und 60° Quecksilberfaden über dem rk.

Die Analyse ergab nun:

	Angewandte Substanz.		Kohlenstoff.	Wasserstoff.
I.	0,1476	gefunden:	70,21	13,84
II.	0,2453	gefunden:	70,00	13,88
		berechnet:	70,59	13,73

Diese Resultate sprechen dafür, dass das erhaltene Pro-t die Zusammensetzung von Hexylalkohol hat.

Spec. Gewichtsbestimmung ergab:



Bei einer Verbrennung der zweiten Po
60,82 p.C. Kohlenstoff und 11,22 Wasserstoff
Flüssigkeit zeigte sich jodhaltig, es war als
setztes Hexyljodür darin. Sie wurde in einem
100⁰ erhitzt und in einem Strom Kohlensäure
Hälfte weggedampft. Der Rückstand begann
sieden. Eine Analyse desselben ergab 67,9
stoff und 11,90 p.C. Wasserstoff. Auch die
noch Jod darin nachgewiesen werden.

Die Flüssigkeit wurde von Neuem in
Kohlensäure erhitzt, bis in den übergehenden
Jod mehr nachgewiesen werden konnte. Die
Flüssigkeit siedete jetzt zwischen 200 und 205
Druck und 120⁰ Quecksilberfaden ausserhalb

Die Analyse dieser Fraction, welche mit
Blei und doppelt-chromsaurem Kali ausgefüh
ferte folgende Resultate:

	Angewandte Substanz.		Kohlenstoff.	W
I.	0,1248	gefunden	76,01	
II.	0,2455	„	75,99	
		berechnet	77,42	

für die Formel $C_{12}H_{26}O$.

Wenn auch die Resultate der beiden A

'er corrigirte Siedepunkt liegt zwischen 203,5 bis 208,5°
i 752 Mm. Druck.)

Um zu entscheiden, ob dieser Körper in der That der
:ther $C_6H_{13}OC_6H_{13}$ oder vielleicht ein Alkohol $C_{12}H_{25}OH$
ethal oder dessen Isomeres) ist, soll er mit Jod, Phosphor
d Wasser in Jodür übergeführt werden.

Von besonderer Wichtigkeit schien uns noch das Ver-
lten des Hexyljodürs zu Brom zu sein.

Wir brachten zu 10,6 Grm. reinem Hexyljodür all-
.hlich 6 Grm. Brom (für 1 Aeq. Jod 1½ Aeq. Brom). Es
.t sofort ein sehr heftiges Zischen und Spritzen ein und
schied sich eine beträchtliche Menge festes Jod. ab.

Das erhaltene Product wurde mit saurem schweflig-
ıren Natron von Jod und Brom gereinigt, mit Wasser
waschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet
d sein spec. Gewicht ermittelt. Dieses ergab sich bei
° auf Wasser von 4° als Einheit bezogen zu 1,375.

Aus dem Verlauf der Reaction und diesem spec. Gew.
sieht man, dass das erhaltene Product nicht $C_6H_{12}Br_2$ ge-
:sen ist. Am wahrscheinlichsten war es $C_6H_{13}Br$ oder ein
:menge dieses Bromürs mit $C_6H_{12}Br_2$, oder mit noch un-
rsetztem $C_6H_{13}J$.

Es wurde mit Wasser gemischt und in einem Kohlen-
ırestrom der grösste Theil davon abdestillirt. Das ge-
ıcknete Destillat ergab dann ein spec. Gewicht von 1,3010.

Die meisten in Vorstehendem mitgetheilten Versuche
ırden vorläufig angestellt, um den besten Weg für die
sführliche Untersuchung ausfindig zu machen. Man sieht
:ht, dass fast keine von den angestellten Reactionen glatt
:läuft, sondern gewöhnlich dabei mehrere Processe nach
rschiedenen Richtungen neben einander hergehen.

2) *Hexylen.*

Darstellungsweise des Hexylens wurde oben mitgetheilt.
ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser,
n ähnlichem Geruch wie Amylen und einem Siedepunkt,
r zwischen 68 und 70° liegt. Die Dampfdichte wurde zu
)8 und 2,97 statt 2,9022 gefunden. Mit Brom verbindet

es sich unter starkem Zischen und bildet eine schwere in Wasser untersinkende ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_{12}Br_2$.

Für jetzt wollen wir von dem Hexylen nur einige Reactionen mittheilen, die uns von ganz besonderer Wichtigkeit zu sein scheinen.

Hexylen und Schwefelsäure. 1) Wenn man Hexylen mit Schwefelsäure von 99,3 p.C. SO_4H_2-Gehalt mischt, so tritt eine ziemlich heftige Reaction ein. Das Gemisch erwärmt sich und ein Theil des Hexylens geräth ins Sieden. Die Mischung färbt sich rothbraun und entwickelt schweflige Säure. Beim Verdünnen mit Wasser wird eine dicke ölige Flüssigkeit abgeschieden, die wahrscheinlich Parahexylen ist.

2) Vermischt man 3 Vol. der Schwefelsäure von der genannten Stärke mit 1 Vol. Wasser und lässt erkalten, bringt dann zu 1 Vol. dieser Säure 1 Vol. Hexylen, so findet beim Schütteln allmähliche Verbindung statt. Es ist gut, die geringe Erwärmung, welche besonders eintritt, wenn man während der Reaction noch einige Tropfen Schwefelsäure hinzusetzt, durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser zu unterdrücken. Schweflige Säure wird nicht entwickelt und es tritt kaum eine gelbliche Färbung ein. Wenn man, sogleich nach der Vereinigung der beiden Substanzen, mit Wasser verdünnt, so scheidet sich auf der Oberfläche eine ölige Flüssigkeit ab, welche nach dem Waschen und Trocknen über Kupfervitriol alle Eigenschaften des früher von uns aus dem Hexyljodür erhaltenen Alkohols zeigt*).

Sie siedet bei 137⁰ unter 756 Mm. Druck. Die Analyse mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali ergab folgende Resultate:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,2513 Substanz gaben	69,63	13,67
berechnet	70,59	13,73

für die Formel $C_6H_{14}O$.

*) Man kann sich nach dieser Methode mit der allergrössten Leichtigkeit beliebige Mengen von Alkohol aus dem so leicht zu gewinnenden Hexylen darstellen.

Wenn man die wässrige Flüssigkeit, welche von dem kohol getrennt wurde, der Destillation unterwirft, so geht ; den Wasserdämpfen noch eine gewisse Menge Alkohol ›r. Sättigt man sie statt zu destilliren mit kohlensaurem ryt, so erhält man eine Lösung, die viel Baryt enthält l beim Abdampfen auf dem Wasserbad neben etwas ılensaurem und schwefelsaurem Baryt ein Salz hinterlässt, lches in Weingeist von 95 p.C. besonders beim Erwärn löslich ist und beim Glühen 45,4 p.C. schwefelsauren ryt ergiebt.

Jodwasserstoff mit Hexylen. Wenn man überschüssige lwasserstofflösung von 126° Siedepunkt mit Hexylen in Rohr einschmilzt und im Oelbad längere Zeit bei 165 170° erhitzt, so bildet sich eine Flüssigkeit schwerer Wasser. Sie begann bei 160° zu sieden, bei 165° ging grösste Menge über, bei 169° war das Gefäss trocken .rometerstand 753 Mm.). Dieses Verhalten stimmt vollndig überein mit dem des Hexyljodürs, welches durch lwasserstoff aus Mannit erzeugt wird, so dass man wohl . ziemlicher Sicherheit darauf rechnen kann, dass sich Identität der beiden Jodüre durch vollständige Uebereinstimmung in ihrem sonstigen Verhalten ergeben wird.

Bromwasserstoffsäure von 1,37 spec. Gewicht scheint sich r langsam mit Hexylen zu verbinden, wenigstens erhielwir nur eine sehr geringe Menge einer Bromverbindung ›en sehr viel unverändertem Hexylen.

3) *Hexylalkohol.*

Wie angegeben, haben wir den Hexylalkohol auf zwei schiedenen Wegen erhalten, einmal, indem wir auf das ür wässriges Silberoxyd einwirken liessen (p. 433), dann r in einfacherer Weise, indem wir Hexylen mit einer ıt ganz concentrirten Schwefelsäure mischten und dann Wasser verdünnten, beziehungsweise damit destillirten 438). Früher wurde von Faget aus dem Weinfuselöl ch Fractionirung zwischen 148 und 154° eine Flüssigt erhalten, welche als Hexyl- oder Caproylalkohol be-:hnet wurde, und in neuerer Zeit haben Pelouze und hours aus Hexylhydrür, das sie in dem amerikani-

schen Steinöl aufgefunden haben, einen Alkohol dargestellt, welcher nach der Beschreibung einen ganz anderen Siedepunkt (150°) wie unser Alkohol (137°) besitzt und im Geruch dem Amylalkohol sehr ähnlich sein soll, während unser Alkohol nicht entfernt wie Amylalkohol*), sondern angenehm obstartig riecht.

Unser Alkohol zeigte folgendes Verhalten: Mit *Natrium*, welches sich in dem Alkohol unter Wasserstoffentwickelung löste, eine bei 100° butterartig weiche, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse. *Brom* reagirte sehr heftig auf den Alkohol.

Schwefelsäure. 1) 0,600 Grm. des Alkohols wurden mit dem doppelten Volum Schwefelsäurehydrat gemischt. Beide Flüssigkeiten waren vorher auf 0° abgekült, und die Mischung selbst wurde in Eiswasser eingesetzt. Es entstand eine dicke ölige, vollkommen homogene Flüssigkeit von kaum gelblicher Farbe. Nach und nach trübte sich dieselbe. Ueber Nacht hatte sich über der Schwefelsäure eine klare dickliche Flüssigkeit abgeschieden. Die ganze Masse wurde mit 10 Theilen Wasser verdünnt und das ölige Liquidum mit Wasser gewaschen und mit Kupfervitriol getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Olefins. Brom wirkte heftig darauf ein. Es war wahrscheinlich Parahexylen entstanden. Die wässrige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und filtrirt; abgedampft hinterliess sie einen Rückstand von 0,016 Grm., der vollkommen in Salzsäure unter Entwickelung von Kohlensäure löslich war. — 2) Wenn man die Reactionen in der Weise abändert, dass man statt der concentrirtesten Schwefelsäure wie bei dem Hexylen eine verdünntere, aus 3 Vol. 99,3proc. Säure und 1 Vol. Wasser bestehende anwendet und gleich nachdem sich der Alkohol zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit gemischt hat, mit Wasser verdünnt, so erhält man unter Ausscheidung einer gewissen Menge des Alkohols eine wässrige Flüssigkeit, aus der sich ein Barytsalz darstellen lässt, das identisch zu sein scheint

*) Vergl. *Proceed. roy. soc.* Edinb. 1861—62. IV, 567 u. d. Journ. LXXXIX, 359.

mit dem, welches bei der Einwirkung von Hexylen auf Schwefelsäure entsteht (p. 439).

Doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure wirkt auf den Alkohol in der Weise ein, dass sich eine angenehm obstartig aber zugleich durchdringend scharf riechende Flüssigkeit bildet.

Wir bemerken noch im Allgemeinen, dass das Hexyljodür sich ganz besonders dadurch auszeichnet, dass bei allen oder fast allen von uns angestellten Versuchen zweierlei Reactionen neben einander herlaufen, die einen liefern als Resultat immer Hexylen, die anderen verlaufen in analoger Weise wie bei den bis jetzt bekannten Alkoholjodüren. Ausserdem scheint sich ein Theil des Jodürs regelmässig der Reaction zu entziehen. Es kann desshalb keine Verwunderung erregen, dass die Reindarstellung und Ausbeutebestimmung der verschiedenen Producte, welche wir untersuchten, mit der grössten Schwierigkeit verbunden ist. Trotz sehr häufig wiederholter Fractionirung und vielfach in Anwendung gebrachter besonderer Methoden ist es uns nur sehr selten gelungen, absolut reine Producte zu erhalten.

Heidelberg den 1. Mai 1863.

(Fortsetzung folgt.)

LVI.
Notizen.

1) Vorläufige Notiz über ein neues Metall.

Von F. Reich und Th. Richter in Freiberg.

In dem hiesigen Hüttenlaboratorium waren zwei Erzsorten, die in der Hauptsache aus Schwefelkies, Arsenkies, Blende und etwas Bleiglanz bestanden, aber auch, neben erdigen Substanzen und Kieselsäure, Mangan, Kupfer und geringe Mengen von Zinn und Kadmium enthielten, — und welche vorher geröstet, daher von dem grössten Theile

ihres Schwefel- und Arsengehaltes befreit worden waren, — mit Chlorwasserstoffsäure gemengt, zur Trockne gebracht und destillirt worden. Das erhaltene unreine Chlorzink wurde, weil sich in mehreren Producten der hiesigen Hütten Thallium, wenn auch in sehr geringer Menge hatte auffinden lassen, mit dem Spectroskop untersucht. Es zeigte keine Thalliumlinie, dagegen eine *indigblaue* bisher unbekannte Linie. Nachdem es gelungen war, den vermutheten Stoff, wenn auch bisher nur in äusserst geringen Mengen, theils als Chlorid, theils als Oxydhydrat, theils als Metall darzustellen, erhielten wir, nach Befinden nach dem Anfeuchten mit Chlorwasserstoffsäure, im Spectroskop die blaue Linie so glänzend, scharf und ausdauernd, dass wir aus ihr auf ein bisher unbekanntes Metall, das wir *Indium* nennen möchten, zu schliessen nicht anstehen.

Die gedachte Linie hat eine merklich grössere Brechbarkeit als die blaue Linie des Strontiums, und ausserdem erscheint noch eine weit schwächere Linie von noch grösserer Brechbarkeit, welche die der blauen Linien des Kaliums fast, aber nicht ganz erreicht.

Von den chemischen Eigenschaften des Indiums können wir mit Sicherheit nur anführen, dass

es aus der sauren Auflösung des Chlorids durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird;

aus derselben Auflösung durch Ammoniak als Oxydhydrat ausfällt;

als trocknes Chlorid die Feuchtigkeit begierig anzieht und zerläuft;

auf Kohle als Oxyd mit Soda erhitzt sich zu bleigrauen Metallkügelchen reducirt, welche ductil und sehr weich sind, und für sich wieder vor dem Löthrohre erhitzt einen gelblichen Beschlag geben, der durch Kobaltsolution bei neuer Erhitzung keine charakteristische Färbung annimmt.

2) Ueber die Erkennung der Alkohole.

Nach Berthelot (*Compt. rend. t. LVI, p.* 870) liefern seine in Gemeinschaft mit Péan de St. Gilles über die Bildung der Aether gemachten Untersuchungen ein Mittel, das Aequivalent eines Alkohols festzustellen und bis zu einem gewissen Grade seine Atomigkeit zu bestimmen.

Die Verf. haben gezeigt, dass sich die verschiedenen Alkohole mit den Säuren in beinahe bestimmten Verhältnissen vereinigen, die hauptsächlich von den Aequivalenten abhängig sind. Wenn man z. B. gleiche Aequivalente eines Alkohols und einer Säure auf einander einwirken lässt, so liegen die Grenzwerthe für die Mengen der neutralisirten Säure im Allgemeinen zwischen 65 und 70 p.C. der angewendeten Säuremenge. Diess Resultat gilt sowohl für die ein- als für die mehratomigen Alkohole. Handelt es sich nun umgekehrt um die Bestimmung des Aequivalents eines Alkohols, so genügt es, auf 1 Aeq. der Säure verschiedene Gewichte dieses Alkohols einwirken zu lassen und zu untersuchen, welche Menge eine Neutralisation der Säure zwischen 65 und 70 p.C. bewirkt. Diess Gewicht würde das Aequivalent des Alkohols sein oder eine dem Aequivalent sehr naheliegende Zahl. Diese Methode ist also nicht zu einer absolut genauen Aequivalentbestimmung geeignet, sie macht es aber möglich, z. B. in dem Fall, wo es sich um 2 Formeln handelt, von denen die eine etwa das doppelte der anderen ist, die richtige zu wählen. Folgende Beispiele mögen diess näher erläutern:

Die Analyse des Glykols führt zur Formel $C_2H_3O_2$. Handelt es sich darum zu entscheiden, ob diese Formel oder die doppelte derselben $C_4H_6O_4$ die richtige ist, so erhitzt man 1 Aeq. Essigsäure = 60 mit 1 Gewichtsth. Glykol ($C_4H_6O_2$ = 62) auf 150° bis die Grenze der Sättigung eingetreten ist. Wenn nun 62 Th. Glykol 1 Aeq. ausdrücken, so fänden wir, dass 65—70 p.C. Säure, d. h. 40—42 Th. für 60 = 1 Aeq. gesättigt wurden, ist aber im Gegentheil 62 Th. = 2 Aeq. Glykol, so würden nahe 80 p.C. Säure gesättigt werden. Der Versuch giebt 68,8 p.C. d. h. 41,3 für 60 = 1 Aeq.

Die Analyse des Erythrits führt zu der rohen Formel $C_4H_5O_4$. Soll nun zwischen dieser, der doppelten $C_8H_{10}O_8$ oder der dreifachen Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ entschieden werden, so nehme man 1 Aeq. Essigsäure = 60 und z. B. 122 Gewichtsth. Erythrit, also eine der zweiten Formel entsprechende Menge. Ist die Sättigungsgrenze erreicht, so finden wir, dass 69 p.C. der angewendeten Säuremenge ätherificirt sind, eine Zahl, welche auf die Formel $C_8H_{10}O_8$ = 1 Aeq. Erythrit führt. Hätte man auf 60 Th. Säure das der Formel $C_4H_5O_4$ = 61 entsprechende Gewicht Alkohol reagiren lassen, so würde die Menge der gesättigten Säure viel geringer gefunden worden sein, im anderen Falle aber, bei Anwendung von 183 Th. Erythrit, entsprechend $C_{12}H_{15}O_{12}$ viel grösser, nahe 75 p.C. betragend.

Diese Prüfungsweise lässt sich im Allgemeinen auf die Alkohole anwenden, vorausgesetzt, dass sie nicht besondere Erscheinungen der Deshydratation oder Hydratation zeigen, welche das Gleichgewicht stören. Dieser Umstand findet z. B. bei den meisten Zuckerarten statt. Der Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$ geht in Mannitan $C_{12}H_{12}O_{10}$ und die Glykose $C_{12}H_{12}O_{12}$ in Glykosan $C_{12}H_{10}O_{10}$ über, wenn sie sich mit Säuren verbinden. Umgekehrt gehen Mannitan und Glykosan in Mannit und Glykose über, sobald sie sich in Gegenwart von Wasser befinden. Abgesehen aber von dieser Ausnahme, in welcher durch specielle Erscheinungen die normalen Umstände des Gleichgewichts gestört werden und welche sich von selbst erklären, liefert die beschriebene Methode eine Controle für das Aequivalent der Alkohole, die um so besser ist als sie sich auf eine Grundeigenschaft der Alkohole stützt.

---

3) Neue Methode, die Reinheit der Alkohole und Aether zu erkennen.

Es ist bekannt, dass uns gegenwärtig nach der sorgfältigsten Reinigung der Alkohole und Aether durch Destillation und Austrocknung in den meisten Fällen eine Controle für ihre Reinheit fehlt. **Berthelot** theilt an

seinen Untersuchungen folgende hierauf bezügliche Thatsachen mit (*Compt. rend. t. LVI, p.* 871).

1) Ein zusammengesetzter Aether muss bekanntlich, wenn er rein ist, durch ein Alkali zersetzt werden können und dabei eine äquivalente Menge dieses Alkalis sättigen. Diess gestattet, wie der Verf. vor 10 Jahren schon gefunden hat, die Analyse der Alkohole und Aether auf alkalimetrischem Wege vorzunehmen mittelst einer titrirten Barytlösung.

2) Die Anwendung dieser Flüssigkeit macht es möglich, selbst sehr kleine Mengen eines zusammengesetzten Aethers in einem Alkohol oder in einem einfachen Aether zu erkennen und zu bestimmen; vorausgesetzt, dass diese Körper nicht selbst von Alkalien verändert werden. Man erhitzt zu dem Zwecke 10 C.C. einer titrirten Barytlösung mit einem bekannten Gewicht des zu untersuchenden Körpers während 100 Stunden auf 100°. War der Alkohol rein, wie es z. B. in der Regel gewöhnlicher Alkohol ist, so hat sich der Titer nicht geändert, dagegen findet man z. B. bei Amylalkohol, dass dieser fast immer kleine Mengen zusammengesetzter Aether enthält; dasselbe gilt vom gewöhnlichen Aether, selbst nach der Digestion mit Kalkmilch.

Das Glykol, nach der gewöhnlichen Methode dargestellt und bei bestimmtem Siedepunkt rectificirt, zeigte sich ganz besonders unrein. Der Verf. hat darin bis zu 22 p.C. verbundene Essigsäure gefunden, was 40 p.C. einfach-essigsaurem Glykol entspricht. Diese Thatsache hat gewiss zu vielfachen Irrthümern Veranlassung gegeben.

Um die Gegenwart eines neutralen Aethers in einem Alkohol zu erkennen, ohne ihn zu bestimmen, genügt es, diesen Alkohol mit dem doppelten Volumen Wasser während 20 Stunden auf 150° zu erhitzen. Der neutrale Aether wandelt sich zum grössten Theil in Säure um.

3) Die Gegenwart einer freien Säure in einem Alkohol oder in einem Aether ist natürlich mit Baryt sehr leicht zu bestimmen. Die Ameisenäther z. B. sind immer sauer, sie zersetzen sich aber ausnahmsweise so rasch, dass die genaue Bestimmung der freien Säuremenge nicht ausführ-

bar ist. Andere Aether dagegen eignen sich zur genauen Bestimmung der darin enthaltenen freien Säure sehr gut.

4) Die Gegenwart einer kleinen Menge Wasser in einem neutralen Aether kann erkannt werden durch Erhitzen dieser Aether auf 150° während 20—30 Stunden; das Wasser zersetzt dabei eine fast äquivalente Menge des Aethers in Säure und Alkohol. Man bestimmt alsdann die Menge der Säure mit Barytlösung. Nimmt man z. B. zu diesem Versuch Essigäther, der nach der gewöhnlichen Methode gereinigt ist, so zeigt sich, dass derselbe hartnäckig 1 p.C. Wasser enthält, das ihm sehr schwer zu entziehen ist.

5) Die Gegenwart einer kleinen Menge Wasser in einem Alkohol kann erkannt werden, indem man diesen Alkohol mit einem völlig wasserfreien zusammengesetzten Aether mischt und während 20—30 Stunden auf 150° erhitzt. War der Alkohol wasserfrei, so darf die Mischung nachher nicht sauer sein.

6) Die Gegenwart einer kleinen Menge Alkohol in einem neutralen und wasserfreien Aether z. B. in Essigäther kann erkannt werden durch Erhitzen dieses Aethers mit einem bekannten Gewicht sehr reiner Essigsäure. Je weniger dieser Aether Alkohol enthält, je weniger wird sich der Titer der Säure vermindern.

---

4) Trennung der Magnesia von Kali und Natron.

Alvaro Reynoso (*Compt. rend. t. LVI, p.* 873) wendet hierzu phosphorsaures Ammoniak oder Phosphorsäure an und entfernt den Ueberschuss der Phosphorsäure in Form von phosphorsaurem Zinnoxyd. (Vergl. Bestimmung der Phosphorsäure in dies. Journ. LXXXVI, 27.)

Ein Gemenge von Kalk, Magnesia, Kali und Natron wird mit Salzsäure, oder wenn es möglich ist, nur mit Salpetersäure angesäuert, durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak der Kalk ausgefällt, aus dem Filtrat durch phosphorsaures Ammoniak oder Phosphorsäure die Magnesia abgeschieden, dann die Flüssigkeit abgedampft und zur

Vertreibung der Ammoniaksalze geglüht. Kali und Natron bleiben nun als phosphorsaure Salze zurück, wenn man nur Salpetersäure angewendet hatte, war aber Salzsäure vorhanden, so wiederholt man zur völligen Vertreibung derselben das Glühen unter Befeuchten mit concentrirter Salpetersäure 2—3 Mal. Der Glührückstand wird darauf mit einem grossen Ueberschuss von Zinn und Salpetersäure in einen Ballon gebracht und auf solche Weise alle Phosphorsäure entfernt. Im Filtrat werden die Alkalien bestimmt. Der Verf. wägt dieselben im kaustischen oder im kohlensauren Zustande und wandelt sie dann in Chlorür oder Sulfat um (!).

---

5) Ueber einige vom Aceton abstammende Ulminsubstanzen.

Nach E. Hardy (*Compt. rend. t. LVI, p.* 874) zersetzt sich ein Gemenge von Chloroform und Aceton in Gegenwart von Natrium sehr rasch unter Entwickelung einer bedeutenden Menge Gas und Zurücklassung einer braunen unkrystallisirbaren mit Kochsalz gemengten Substanz.

Die Gase enthalten Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlenoxyd.

Die festen braunen Substanzen sind löslich in Alkohol und scheiden sich daraus beim Abdampfen als schwarze glänzende Masse ab, die in Aether lösliche und unlösliche Körper enthält.

Die in Aether löslichen Substanzen enthalten ausser Nebenproducten einen braunen klebrigen Körper, der sich wie eine chlorirte Säure verhält, die ihren Eigenschaften und ihrer Abstammung wegen *Chloracetulminsäure* genannt werden mag.

Die in Aether unlöslichen Substanzen geben mit Wasser ausgezogen chloracetulminsaures Natron, während eine in Alkohol lösliche Substanz zurückbleibt, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Chloracetulminsäure hat und damit isomer ist.

Die Reaction kann, abgesehen von secundären Producten, durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$6.C_6H_6O_2 + C_2HCl_3 + 2Na = C_{14}H_{11}ClO_4 + C_{14}H_{10}ClNaO_4$$

Aceton. Chloroform. Chloracetulminsäure. Chloracetulmins. Natron.

$$+ 2.C_2O_2 + 3.C_4H_4 + 4H + NaCl.$$

Die *Chloracetulminsäure* bildet zwei Modificationen, die eine ist in Alkohol und Aether löslich, die andere darin unlöslich. Dieselbe Verschiedenheit zeigt sich auch in ihren Derivaten.

Mit Kali gekocht erleiden diese Säuren die gleiche Umwandlung, sie spalten sich in Acetulminsäure und in Bioxacetulminsäure:

$$2(C_{12}H_4ClO_4) + 2.KHO_2 = 2.KCl + C_{14}H_{12}O_4 + C_{14}H_{12}O_8.$$

Acetulminsäure. Bioxacetulmins.

Die Lösung enthält beide Säuren als Natronsalz und Schwefelsäure fällt sie daraus in Form eines voluminösen Niederschlags. Aus diesen zieht Aether unter Gelbfärbung die Acetulminsäure aus, während Alkohol die Bioxacetulminsäure löst. Beide Lösungen geben beim Verdampfen die freien Säuren.

Die *Acetulminsäure* ist ein braunes Pulver und giebt durch Austausch von 1, 2, 3 Aeq. H gegen Cl, Br, NO_4 folgende Derivate:

Acetulminsäure	$C_{14}H_{12}O_4$.
Chloracetulminsäure	$C_{14}H_{11}ClO_4$.
Bibromacetulminsäure	$C_{14}H_{10}Br_2O_4$.
Chloronitroacetulminsäure	$C_{14}H_{10}Cl(NO_4)O_4$.
Bibromonitroacetulminsäure	$C_{14}H_9Br_2(NO_4)O_4$.
Bromobinitroacetulminsäure	$C_{14}H_9Br(NO_4)_2O_4$.

Die *Bioxacetulminsäure* ist einbasisch und giebt folgende Derivate:

Bioxyacetulminsäure	$C_{14}H_{12}O_8$.
Silbersalz	$C_{14}H_{11}AgO_8$.
Kalisalz	$C_{14}H_{11}KO_8$.
Bioxybromacetulminsäure	$C_{14}H_{11}BrO_8$.
Bioxynitroacetulminsäure	$C_{14}H_{11}(NO_4)O_8$.

Kocht man Bioxybromacetulminsäure mit Kalilösung so entsteht *trioxacetulminsaures* Kali, aus welchem Schwefelsäure die *Trioxacetulminsäure* abscheidet.

$$C_{14}H_{11}BrO_8 + KHO_2 = KCl + C_{14}H_{12}O_{10}.$$

Trioxacetulminsäure.

LVII.
ber die Zusammensetzung des Apophyllit.

Von

Professor **A. Kenngott** in Zürich.

Bekanntlich hatte Berzelius für den Apophyllit die
nel

$$\dot{K}\dddot{S}i_2 + 8.\dot{C}a\dddot{S}i + 16\dot{H}$$

estellt, den geringen Fluorgehalt desselben, welchen er
st zuerst auffand, dabei ausser Acht lassend. Bemer-
swerth musste es erscheinen, dass für das Kali eine an-
Silicatformel aufgestellt wurde, als für das Kalkerde-
at, während sonst bei gleichatomigen Basen die Silicate
gleichem Sauerstoffverhältniss vorgezogen werden. Al-
ings musste das Verhältniss des Kali zur Kalkerde
orgehoben werden, wenn alle Apophyllite dasselbe zei-
, die Formel aber erschien trotzdem auffallend.

Die später bekannt gewordenen Analysen veranlassten
Rammelsberg (dessen Handbuch der Mineralchemie,
06) die Formel

$$(\dot{K}\dddot{S}i_2 + 8.\dot{C}a\dddot{S}i_2) + 18\dot{H}$$

ustellen und wenn der Fluorgehalt berücksichtigt wird,
Formel

$$[(RF + 2.SiF_2) + 2\ Aq.] + 36(\dot{R}\dddot{S}i_2 + 2\ Aq).$$

Die Analysen, aus welchen dieses Resultat gezogen
le, sind nachfolgende:

es Apophyllit von der Discoë Insel, Grönland; a) C.
melin, b) Stromeyer,
aröer; Berzelius,
tö, Schweden; a) Berzelius, b) Rammelsberg,
ndreasberg, Harz; Rammelsberg,
adauthal, Harz; Derselbe,
assathal; Stromeyer,
berer See; a) Cliff-mine, Jackson, b) Smith,
undy-Bai, Neu-Schottland; Reakirt.



Fluor	0,46	—	0,91
Kieselsäure	52,69	51,86	51,89
Kalkerde	25,52	25,20	25,60
Kali	4,75	5,13	5,07
Wasser	16,73	16,04	16,00
	100,15	**98,23**	**99,47**

Abgesehen vom Fluor ist nach C. R.
Sauerstoff der beiden Basen, der Säure
in den Analysen, worin jenes Element
= 1 : 3,7 : 1,9, in denen Berzelius's all
so dass, in Erwägung eines kaum verme
lustes in fluorhaltigen Silicaten bei deren
hältniss wohl als 1 : 4 : 2 genommen wer
Kalkerde stehen in dem mittleren Verhäl
1 : 8 gesetzt wurde.

Bei kleinen Zahlen fällt es nicht
1 : 3,7 : 1,9 das Verhältniss 1 : 4 : 2 gewä
hier wegen des bestimmten Verhältnisses
erde ein besonderes Gewicht auf 9 Aeq
legen ist, so fällt es auf, wenn anstatt
Verhältniss 9 : 36 : 18 genommen wird u
der dadurch hervorgehende Unterschied
ausstellen, wenn man aus der gegebenen
cente der Bestandtheile berechnen wollte.

Da nun die Apophyllite der versch

. als gleich gross gesetzt wurde, und wenn man sie dann
ch dem Kaligehalt ordnet, so ergeben sie folgende Reihe:

	Kalkerde	Kali	Kieselsäure	Wasser
1a.	28	6,866	60,368	17,624
2.	„	5,979	58,711	18,159
3a.	„	5,972	59,071	18,357
1b.	„	5,884	57,565	18,763
8.	„	5,785	59,196	18,769
9.	„	5,707	57,891	17,603
6.	„	5,700	57,622	17,821
7a.	„	5,545	56,754	17,500
7b.	„	5,456	57,638	17,619
4.	„	5,306	55,578	18,115
5.	„	5,212	57,810	18,356

ıd nach der Berechnung der Aequivalente

1a.	10 $\dot{Ca}$	1,455 $\dot{K}$	20,123 $\dddot{Si}$	19,582 $\dot{H}$
2.	„	1,267	19,570	20,177
3a.	„	1,265	19,690	20,397
1b.	„	1,246	19,188	20,848
8.	„	1,225	19,732	20,854
9.	„	1,209	19,297	19,559
6.	„	1,208	19,207	19,801
7.a	„	1,175	18,918	19,444
7.b	„	1,156	19,213	19,577
4.	„	1,124	18,526	20,128
5.	„	1,104	19,270	20,395

Hieraus ersieht man zunächst, dass Kali und Kalkerde der That in einem bestimmten Verhältnisse stehen und ss, wenn auch im Allgemeinen ein Schwanken beobachtet rd, dasselbe in solchen engen Grenzen Statt findet, aus nen man mit Recht ein mittleres Verhältniss als festes fstellen kann, 1 $\dot{K}$ auf 8 $\dot{Ca}$, wie es Berzelius und ımmelsberg in ihren Formeln annahmen, während es ischen 9,06 $\dot{Ca}$ und 6,88 $\dot{Ca}$ auf 1 $\dot{K}$ schwankt.

Aus den Zahlen ersieht man ferner, dass der Gehalt Kieselsäure nicht mi dem Kaligehalt zusammengeht, an wäre, wie Berzelius annahm, ein Kalisilicat mit ppelt so viel Kieselsäure vorhanden, als das Kalkerdesiat hat, so müsste die ganze Reihe der Analysen einen ıteren Zusammenhang des Kieselsäuregehaltes mit dem ali zeigen

Berechnet man noch, da offenbar 8 $\dot{Ca}$ und 1 $\dot{K}$ im Apophyllit enthalten sind, obige Zahlen auf 9 $\dot{R}$ um, so ergeben sie:

1.a	9 $\dot{R}$	15,81 $\ddot{Si}$	15,38 $\dot{H}$
2.	„	15,63	16,13
3.a	„	15,73	16,29
1.b	„	15,36	16,68
8.	„	15,82	16,72
9.	„	15,49	15,70
6.	„	15,42	15,89
7.a	„	15,24	15,66
7.b	„	15,50	15,88
4.	„	14,99	16,28
5.	„	15,62	16,55

Hieraus ersieht man, dass auf 9 $\dot{R}$ durchschnittlich 15,51 $\ddot{Si}$ kommen und dass dabei nur Schwankungen zwischen 14,99 und 15,82 Statt finden, was wohl hinreichend zeigt, dass man den Kieselsäuregehalt nicht auf 18 $\ddot{Si}$ erhöhen könne. Der Wassergehalt giebt im Mittel 16,10 $\dot{H}$ auf 9 $\dot{R}$, während die Schwankungen zwischen 15,38 und 16,72 liegen, was bei dem Wassergehalt und bei den sonstigen Differenzen jedenfalls gering ist.

Wir würden also auf diesem Wege zu dem Schlusse gelangen, dass der Apophyllit

1 $\dot{K}$, 8 $\dot{Ca}$, 16 $\ddot{Si}$ und 16 $\dot{H}$

enthält, wenn wir den Gehalt an Kieselsäure auf 16 erhöhen; würden wir dagegen 15 $\ddot{Si}$ setzen, so hätten wir die in der von Berzelius gegebenen Formel enthaltenen Verhältnisse.

Welche Formel man aufstellen könne, wollen wir vor der Hand ausser Acht lassen, und nochmals auf die einzelnen bis jetzt bekannten Analysen zurückgehen, welche nachfolgende sind:

1) des Apophyllit von Utö in Schweden nach V. Rose (Gehlen's J. V, 44);

2) desselben nach Chr. Gmelin (K. Vet. Acad. H. 1816, 171);

3) desselben nach Berzelius (Schweig. J. XXIII, 284);

.) desselben nach C. Rammelsberg (dessen Handb. d. Mineralch. 505);
i) des von der Disco Insel bei Grönland nach Chr. Gmelin (K. Vet. Acad. H. 1816, 171);
i) desselben nach Stromeyer (Untersuch. 286).
7) des aus dem Fassathal in Tyrol nach demselben (Untersuch. 286);
8) des von Faröe nach Berzelius (Schweigg. J. XXIII, 284);
9) und 10) des von Andreasberg am Harz nach C. Rammelsberg (dessen II. Suppl. 17);
1) desselben nach Stölting (Berg- und Hüttenmänn. Ztg. XX, 267);
2) des aus dem Radauthale am Harz nach C. Rammelsberg (Pogg. Ann. LXXVII, 236; Handbuch d. Mineralch. 505);
3) und 14) des aus der Cliff-Mine in Michigan am oberen
ee nach Jackson (Liebig und Kopp Jahresber. 1850, 733);
i) vom Oberen See in Nordamerika nach J. L. Smith (Sill. Amer. J. XVIII, 380);
i) und 17) des von der Fundy-Bai in Neu Schottland nach Reakirt (dies. Journ. LX, 273);
i) und 19) des von Pyterlax in Finnland nach W. Beck (Verh. d. min. Ges. zu Petersburg 1862, 92).

Kalkerde.	Kali.	Kieselsäure.	Wasser.	
24,5	8,0	52,0	15,0	
23,46	5,22	54,64	16,86	
24,71	5,27	52,13	16,20	0,82 HF
—	—	52,29	—	0,74 F
25,00	6,13	53,90	15,70	—
25,22	5,31	51,86	16,91	—
25,20	5,14	51,86	16,04	—
24,28	5,37	52,38	16,20	0,64 HF
25,86	4,90	51,33	—	1,28 F
24,52	—	50,20	—	1,09
25,02	5,10	51,73	15,73	—
25,52	4,75	52,69	16,73	0,46
24,58	4,95	52,70	16,00	0,90
26,33	5,19	51,60	16,00	0,94
25,30	4,93	52,08	15,92	0,96

	Kalkerde.	Kali.	Kieselsäure.	Wasser.	
16.	24,99	5,14	52,51	16,67	1,79 F
17.	24,77	5,14	52,69	16,67	1,63
18.	24,79	5,38	52,06	16,51	0,84
19.	25,20	6,12	52,19	16,44	—

Bei den geringen Differenzen, welche diese zahlreich Analysen des Apophyllit zeigen, ist man mit Recht ver lasst, das Mittel derselben, mit Ausschluss der ersten nehmen und erhält hiernach

Kalkerde	Kali	Kieselsäure	Wasser
25,03	5,25	52,27	16,31

und die Berechnung der Aequivalente giebt

$$8{,}94\ \dot{C}a \quad 1{,}10\ \dot{K} \quad 17{,}42\ \ddot{S}i \quad 18{,}12\ \dot{H} \text{ oder}$$

$$8\ \dot{C}a \quad 0{,}98\ \dot{K} \quad 15{,}60\ \ddot{S}i \quad 16{,}21\ \dot{H}$$

was mit den bereits oben erhaltenen Zahlen

$$8\ \dot{C}a \quad 1\ \dot{K} \quad 16\ \ddot{S}i \quad 16\ \dot{H}$$

übereinstimmt. Da nun der Fluorgehalt hierbei bis jetzt unberücksichtigt blieb und derselbe bis gegen 2 p.C. gefunden wurde, das Fluor doch in Verbindung gebracht werden muss und das bestimmte Verhältniss des Kali einen Fingerzeig giebt, dass seine Verbindungsweise eine bestimmte sein müsse, so glaube ich, dass man für die Zusammensetzung des Apophyllit die Formel

$$8(\dot{C}a\dot{H} + \dot{H}\ddot{S}i_2) + KF$$

aufstellen könne. Diese ergiebt für denselben in Procenten

24,72 Kalkerde
52,97 Kieselsäure
15,89 Wasser
6,42 Fluorkalium

oder wenn das Fluor des Fluorkalium getrennt angegeben wird, dafür aber das Kalium als Kali

24,72 Kalkerde
5,21 Kali
52,97 Kieselsäure
15,89 Wasser
2,09 Fluor

Wenn man anstatt obiger Formel $8(\dot{C}a\ddot{S}i + \dot{H}_2\ddot{S}i) + KF$ oder $8(\dot{C}a\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}) + KF$ schreiben will, so ändert dies u

n Verhältniss nichts, welches mir unbedingt das richtige
sein scheint, weil es dem Fluor Rechnung trägt und
m bestimmten Gehalte an Kali eine Stellung giebt, durch
lche seine bestimmte Menge gerechtfertigt erscheint.

Was schliesslich den von Sartorius v. Waltershau-
en (dess. vulk. Gesteine in Sicilien und Island 297) auf-
stellten *Xylochlor* betrifft, so ist derselbe auch ein Apo-
yllit, worin neben Kalkerde etwas Eisenoxydul und
agnesia, neben dem Kalium etwas Natrium stellvertretend
rkommt. Das Mittel zweier Analysen ergab nach dem-
lben

52,070 Kieselsäure (17,02)
20,574 Kalkerde (7,35)
3,403 Eisenoxydul (0,96)
0,326 Magnesia (0,16)
3,766 Kali (0,80)
0,553 Natron (0,18)
17,136 Wasser u. Kohlensäure
1,540 Thonerde (0,30)

Die in Klammern gestellten Zahlen, welche die berech-
en Aequivalente angeben, zeigen, abgesehen vom Wasser,
ches zugleich mit etwas Kohlensäure zusammen angege-
wurde, dass sie dem Apophyllit entsprechen, indem auf

$$17{,}02\ \ddot{Si}\ 8{,}47\ \dot{Ca}\ (\text{mit etwas } \dot{Fe} \text{ und } \dot{Mg})$$
$$0{,}98\ \dot{K}\ (\text{mit etwas } \dot{Na})$$

nmen und wenn man die Thonerde mit dem geringen
berschuss an Kieselsäure in Verbindung bringt, so ist die
inge Differenz so unerheblich, dass man unbedingt das
neral für Apophyllit ansprechen kann, wobei auch die
hlensäure mit dem geringen Mehr an Kalkerde ausge-
chen wird.

LVIII.
Beiträge zur Mineralchemie.

Von

Dr. J. **Fikenscher** in Bayreuth.

I.
Ueber den Euphotit vom Genfer See.

Diese schöne Varietät des Gabbro, die an dem Ufer des Genfer Seees in Geschieben und grösseren Findlingsblöcken vorkommt, wird aus einem grosskörnigen Gemenge von *Saussurit* und grünem Diallag oder *Smaragdit* zusammengesetzt. Der *Saussurit* wurde zuerst von Th. Saussure*), dann von Klaproth**) untersucht, die Differenzen beider Analysen sind aber zu gross um dabei an eine Gleichheit des untersuchten Materiales denken zu können.

Eine von Herrn Dr. Krantz in Bonn erhaltene Probe dieses Gabbro gab mir Gelegenheit zur Untersuchung des *Saussurit* und des *Smaragdit*.

1) Der *Saussurit*, als vorwaltender Gemengtheil, bildet derbe, dichte Aggregate, deren krystallinisch-feinkörnige Textur nur mittelst starker Loupe erkennbar ist, dem blossen Auge erscheint er dicht. Er ist von graulich- bis bläulichweisser Farbe, nur stellenweise zeigt er dunklere Adern und Flecke. Der Bruch ist uneben bis splittrig, dabei ist er zähe und äusserst schwierig zersprengbar.

Die Bruchflächen zeigen krystallinischen Schimmer von starkglänzenden mikroskopischen Spaltungsflächen die man unter der Loupe bei auffallendem Sonnenlichte erkennt; an dünnen Kanten und in feinen Splittern durchscheinend. Die Härte ist = 6. Das specifische Gewicht bestimmte ich an reinen Stücken von Hirsekorngrösse zu 3,227. Vor dem Löthrohre schmelzen feine Splitter schwierig zu einem weissen

*) Journ. d. Min. XIX, 205.
**) Beiträge IV, 271.

trüben Glase. Als feines Pulver wird er vor und nach dem Glühen durch Digestion mit heissen Säuren nur wenig angegriffen. Der Glühverlust wurde durch halbstündiges Glühen in intensivem Kohlenfeuer bestimmt.

Das Mineral wurde nach dem Aufschliessen durch kohlensaures Natron-Kali und Flussäure nach bekannter Methode analysirt. Als Mittel beider Analysen erhielt ich:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	45,34		23,98
Thonerde	30,28		14,14
Eisenoxydul	1,37	0,30	
Kalk	13,87	3,96	6,89
Magnesia	3,88	1,55	
Natron	4,23	1,08	
Glühverlust	0,71		
	99,68		

Nimmt man den Sauerstoff der Thonerde = 3, so ergiebt sich das Verhältniss von $\dddot{Si}$: $\dddot{\bar{Al}}$: $\dot{R}$ wie 5,08 : 3 : 1,46, oder wie 10 : 6 : 3. Der *Saussurit* kann demnach als eine Verbindung von 2 *At. drittelkieselsaurer Thonerde und* 3 *At. einfach-kieselsaurem Kalk* betrachtet werden.

Bei Vergleichung dieser gefundenen Mengen mit denen der Analyse Saussure's ergiebt sich für den Kieselsäure- und Thonerdegehalt eine fast genaue Uebereinstimmung, während nur bei den isomorphen einatomigen Basen eine Abweichung stattfindet. Auch der von Boulanger*) analysirte *Saussurit* vom Mont Genèvre, und der von Hunt**) untersuchte aus dem Gabbro des Monte Rosa stimmen in ihrer Zusammensetzung mit demselben überein, und geben das gleiche Sauerstoffverhältniss der einatomigen Basen zur Thonerde und Kieselsäure wie 3 : 6 : 10. Die Zusammensetzung der *Saussurite* vom Genfer See, vom Mont Genèvre und vom Monte Rosa ist übereinstimmend, und wird durch die Formel:

$$2.\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si} + 3.\dot{R}\dddot{Si}$$

ausgedrückt.

Der *Saussurit* wird von mehreren Mineralogen für eine Varietät des Labrador oder des Zoisit gehalten. Von

*) Pogg. Ann. XXXVI, 479.

**) Dies. Journ. LXXX, 334.

ersterem unterscheidet er sich durch seine abweichende Zusammensetzung, beträchtlich höheres specifisches Gewicht, Löthrohrverhalten und Unlöslichkeit in Säuren, von letzterem ausser der abweichenden Zusammensetzung noch durch sein Verhalten gegen Säuren — ein Gelatiniren mit diesen, nach dem Glühen, wie bei dem Zoisite, findet bei dem Saussurite nicht statt. Der *Saussurit* ist als eine wohlcharakterisirte, selbstständige Mineralspecies zu betrachten.

2) Der *Smaragdit* ist in unregelmässig begrenzten Aggregaten vereinzelt in dem Saussurite eingewachsen. Die kurzsäulenförmigen blättrigen Aggregate, von gras- bis apfelgrüner Farbe, spalten nicht so vollkommen nach den beiden Diagonalflächen des Augitprisma, wie der Diallag, sondern zeigen zwei Spaltungsrichtungen, die sich unter einem Winkel von 124° schneiden; er besitzt mithin die Spaltbarkeit der Hornblende und kann als eine Varietät des *Uralit* betrachtet werden. Die Spaltungsflächen zeigen perlmutterartigen Seidenglanz und ein fasriges Ansehen. Der Strich ist blass-grünlichgrau, dünne Blättchen sind durchscheinend. Die Härte ist = 4; das specifische Gewicht = 3,100. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu gelblichgrüner emailartiger Kugel, die Flamme zeigt starken Natrongehalt an. In Borax leicht löslich ohne Brausen zu klarer Perle, das Glas ist heiss gelb, kalt bouteillengrün. In Phosphorsalz löslich unter Abscheiden eines Kieselskeletts, die Perle ist heiss gelb, kalt grasgrün, bei grösserem Zusatze opalisirt die Perle unter der Abkühlung. In Soda löslich unter Aufbrausen zu einer geflossenen gelbbraunen Kugel. Im Glaskölbchen geglüht giebt er kein Wasser, dasselbe entweicht erst bei einer Temperatur, welche die Schmelzhitze des Glases übersteigt.

Der Smaragdit wurde nach dem Aufschliessen durch kohlensaures Natron-Kali und Flussäure analysirt. Als Mittel beider Analysen ergab sich:

		Sauerstoffgehalt.		
Kieselsäure	52,34	27,68		
Thonerde	3,72	1,73	29,66	2,27
Chromoxyd	0,60	0,25		
Eisenoxydul	7,39	1,64		
Kalk	14,88	4,25	13,03	1
Magnesia	16,43	6,57		
Natron	2,21	0,57		
Glühverlust	1,16			
	98,73			

Der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure (Thonerde, Chromxyd) beträgt hier mehr als das Bisilicat der Augitformel rfordert; auch durch niedrigeren Kalkgehalt unterscheidet ich dieser Smaragdit von der Augitmischung der Diallage, r nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Amphibol nd erinnert an den von Kudernatsch analysirten *Uralit* om Baltymsee.

Als accessorische Gemengtheile enthält dieser Euphotit ereinzelt eingewachsen feinfasrigen asbestartigen Tremoith und kleine, sehr scharf ausgebildete Kryställchen von lutrothem Granat, in der bekannten Form des Rhombenodecaëders mit Abstumpfung der tetragonalen Ecken durch ie Flächen des Hexaëders.

II.
Glagerit von Bergnersreuth.

In dem Glimmerschiefergebiete des Fichtelgebirges zu ergnersreuth bei Wunsiedel findet sich ein dem Halloïsite hnliches Mineral, welches wegen seiner milchblauen Farbe on Breithaupt*) *Glagerit* genannt wurde; über dessen hemische Zusammensetzung aber bisher ausser einer von 'lattner**) gelieferten qualitativen Untersuchung nichts äheres bekannt war.

Dieser *Glagerit* kommt hier auf Brauneisenerzgängen in erben, knolligen, grösseren und kleineren Massen vor, die orwaltend aus *erdigem Glagerit* gebildet werden, dem *dichter*,

*) Handb. d. Mineralogie, 2. Bd., p. 357.
**) A. a. O.

compacter Glagerit in derben stumpfeckigen Körnern eingesprengt erscheint.

1) Der *erdige Glagerit* besitzt eine fast rein schneeweisse Farbe, nur einzelne Stellen zeigen sich durch Eisenoxydhydrat schwach gelblich gefärbt. Der Bruch ist uneben bis feinkörnig, geht jedoch stellenweise in den kleinmuschligen über, die Bruchflächen sind matt. Das Mineral ist völlig opak, fühlt sich kaum merklich fettig an, wird aber durch Befühlen fettiger und erhält dabei schwachen Glanz. Der Strich ist milde und schwach glänzend; die Härte = 1; das specifische Gewicht bestimmte ich für das lufttrockene Mineral = 2,355. Im Wasser bleibt das Mineral unverändert; durch Austrocknen im Luftbade findet ein Gewichtsverlust von 7,5 p.C. statt, der aus Wasser besteht, das jedoch bei längerem Stehen an feuchter Luft vollständig wieder aufgenommen wird. Das Mineral wird von heisser concentrirter Salz- und Schwefelsäure nur unvollständig zersetzt, wobei die Kieselsäure als schleimiges Pulver abgeschieden wird. Im Glaskölbchen geglüht tritt zuerst eine Schwärzung ein, die aber bei fortgesetztem Glühen wieder verschwindet, das Mineral giebt hierbei Wasser unter Ausstossung eines empyreumatischen Geruches. Vor dem Löthrohr ist der Glagerit unschmelzbar und giebt mit Borax und Phosphorsalz klare, farblose Gläser. Der Glühverlust wurde durch halbstündiges Glühen im Kohlenfeuer bestimmt. Mittelst Aufschliessen durch kohlensaures Natron-Kali wurde für den *erdigen Glagerit* folgende Zusammensetzung gefunden:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	37,12	19,63
Thonerde	41,27	19,28
Wasser	21,16	18,81
	99,55	

Es verhält sich hier der Sauerstoff von $\dddot{Si} : \dddot{\overline{Al}} : \dot{H}$ wie 1,01 : 1 : 0,97 oder wie 6 : 6 : 6. Aus diesem Sauerstoffverhältniss ergiebt sich die Formel für den *erdigen Glagerit*:

$$\dddot{\overline{Al}}_2 \dddot{Si}_3 + 6\dot{H}.$$

Der erdige Glagerit ist sonach ***halbkieselsaure Thonerde*** mit 6 At. Wasser.

2) Der *dichte Glagerit* ist theils in unregelmässig begrenzten Körnern, theils in feinen gewundenen Adern mit dem erdigen Glagerit innig vermengt. Er besitzt eine blass bläulich- bis graulichweisse Farbe und zeigt bei einem flachmuschligen Bruche ein opalartiges Ansehen; die Bruchflächen sind schwach fettglänzend. Pellucid im mittleren Grade; bei längerem Liegen an trockner Zimmerluft verliert er an der Eigenschaft des Durchscheinens und wird nach und nach ganz undurchsichtig. Er ist ziemlich spröde, klebt stark an feuchter Lippe und wird im Wasser, welches er lebhaft einsaugt, durchscheinender. Die Härte ist = 2,5; das specifische Gewicht lufttrockner Stückchen = 2,331. Durch Austrocknen im Luftbade bei 100° C. verliert er 6,02 p.C. Wasser, wobei er matt und undurchsichtig wird. Vor dem Löthrohr verhält er sich ganz so wie der erdige Glagerit. Durch heisse Säuren wird das feinste Mineralpulver nur unvollständig zersetzt.

Das mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossene lufttrockene Mineral gab folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	42,85	22,66	4,02
Thonerde	36,14	16,88	3
Wasser	20,54	18,26	3,24
	99,53		

Die Formel für den dichten Glagerit

$$\dddot{Al}\ddot{Si}_2 + 3\dot{H}$$

differirt von der des erdigen Glagerit; gleichwohl ist mit Rücksicht der gegenseitigen innigen Verwachsung und der beobachteten Uebergänge des dichten Minerals in das erdige anzunehmen, dass beide nur als Varietäten derselben Species gelten können, und der dichte Glagerit als ein mit Kiesel *imprägnirter* erdiger Glagerit zu betrachten ist.

III.

Weisses Steinmark aus dem Melaphyr-Mandelstein von Zwickau.

Am Ausgange der Cainsdorfer Schlucht bei Zwickau steht am rechten Thalgehänge grüner Melaphyr-Mandelstein

in hohen Felsmassen an. Die Ausfüllungsmasse der Blasenräume besteht hier vorwaltend aus Kalkspath und Delessit, dazwischen treten aber auch Blasenräume auf, die von weissem Steinmarke erfüllt werden, welches als *festes* und als *zerreibliches* Steinmark ausgebildet ist.

1) Das *zerreibliche Steinmark* findet sich in Blasenräumen sehr verschiedener Grösse, von Hirsekorn bis Bohnengrösse und zuweilen noch darüber. Diese Mandeln lassen sich leicht und ohne zu zerbröckeln aus der Grundmasse auslösen, und sind theils frei von fremdartigen Beimengungen, theils von einer mehr oder minder starken Rinde von Delessit oder Chalcedon überzogen, nach innen aber sind sie völlig rein. Die Farbe geht von schneeweiss ins Gelbliche bis in lichtfleischroth über. Der Bruch ist uneben und die Bruchflächen zeigen sich matt; eine krystallinische Textur lässt sich weder mittelst der Loupe noch unter dem Mikroskope erkennen. Das Mineral zerbröckelt zwischen den Fingern und färbt dabei ab, an feuchter Lippe klebt es schwach und saugt Wasser unter Austreibung vieler Luftblasen auf, wird aber dabei nicht plastisch. Die Härte ist = 0,5 — 1; das specifische Gewicht = 2,544. Durch Säuren findet eine nur unvollständige Zersetzung statt.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten und mittelst kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossenen Minerals gab:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	45,82	24,23
Thonerde	39,12	18,61
Wasser	14,26	12,69
	99,50	

Der Sauerstoff von $\ddot{Si}$: $\ddot{\bar{Al}}$: $\dot{H}$ verhält sich wie 4 : 3 : 2; dieses Steinmark ist demnach zweidrittelkieselsaure Thonerde mit 2 At. Wasser nach der Formel des Kaolin:

$$\ddot{\bar{Al}}\ddot{Si}_2 + 2\dot{H}.$$

2) *Festes Steinmark.* Dieses Steinmark findet sich in verwittertem Melaphyr zunächst der Königin-Marienhütte bei Cainsdorf. Die Mandeln liegen hier lose in einer 8—10 Fuss mächtigen Schicht rothbrauner, mulmig-thoniger Erde, die auf festem aber auch zum Theil der Verwitterung unterworfenen Melaphyr aufliegt.

Die Grösse dieser Mandeln ist durchschnittlich bedeutender als jener des zerreiblichen Steinmarkes, aussen sind sie zuweilen mit einer dünnen Schale von Chalcedon umgeben, nach innen aber sind sie völlig homogen und durch keine Beimengung irgend einer fremden Mineralsubstanz verunreinigt.

Die Farbe schwankt zwischen rein weiss, graulich bis gelblichweiss; der Bruch ist uneben ins Splittrige und die Bruchflächen schwach schimmernd. Mittelst starker Loupe lässt sich eine krystallinisch feinkörnige Structur erkennen. An dünnen Kanten schwach durchscheinend. Die Mandeln sind fest und zähe, dabei aber milde; an feuchter Lippe nur schwach klebend. Bei Eintauchen in Wasser ist weder ein Entweichen von Luftblasen, noch ein Einsaugen desselben zu beobachten; die Stückchen bleiben ganz unverändert. Die Härte ist = 1,5—2; das specifische Gewicht = 2,600. Im Glaskölbchen giebt das Mineral Wasser, die Stückchen brennen sich hart ohne Schwärzung. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; mit den Flüssen werden klare, farblose Gläser erhalten.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	46,20	24,43	4
Thonerde	39,72	18,56	3
Wasser	13,80	12,26	2
	99,72		

Dieses Sauerstoffverhältniss führt zu derselben Formel des vorhergehenden zerreiblichen Steinmarkes und stimmt mit der des Kaolin überein:

$$\dddot{A}l\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}.$$

Die Untersuchung beider Varietäten des Steinmarkes aus dem Melaphyr ergiebt für dieselben eine gleiche Zusammensetzung, die zugleich mit der Normalmischung des Kaolin übereinstimmt, so dass man füglich dieses Steinmark als zu Stein erhärteten Kaolin betrachten kann.

LIX.

Ueber die Thorerde und deren Verbindungen.

Die Versuche über die Thorerde, welche J. J. Chydenius (Pogg. Ann. CXIX, 43 im Auszug aus *kemisk undersökning* etc.) angestellt hat, umfassen das Metall, die Erde und viele ihrer Salze. Wir geben die wesentlichen Resultate derselben in gedrängter Zusammenstellung.

Unter den bekannten Mineralien, welche Thorerde enthalten, hat der Verf. den Orangit zur Darstellung des Untersuchungsmaterials benutzt. Er fand das spec. Gew. desselben in 7 Versuchen zwischen 4,888 und 5,205 und setzt es mit Zurechnung der früheren Angaben im Mittel auf 5,112. Trotz der Abweichungen in äusseren Eigenschaften und im specifischen Gewicht ist der Verf. der Ueberzeugung, dass der Orangit identisch sei mit dem Thorit, dessen spec. Gew. er nach alten und neuen Bestimmungen = 4,514 setzt.

Die Zusammensetzung des Orangits fand der Verf. in 100 Th.:

$\ddot{S}i$	17,76
$\dot{T}h$	73,80
$\dot{C}a$	1,08
$\dot{P}b$	1,18
$\dot{H}$	6,45

Um die *Thorerde* aus dem Orangit zu gewinnen, zersetzte der Verf. denselben mittelst Salzsäure, schied wie gewöhnlich die Kieselsäure, im Filtrat durch Schwefelwasserstoff das Bleioxyd ab und fällte die Erde durch Ammoniak. Gereinigt wurde sie durch Auflösen in Salzsäure, nahezu Neutralisation mit Ammoniak und Hinzufügung einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali. Das hierbei ausgeschiedene Doppelsalz löste man in Wasser mit etwas Säure und fällte es durch Ammoniak, wiederholte aber

diese Operation. Eben so vortheilhaft kann man die fast neutrale Lösung mit Oxalsäure fällen und das Thorerdeoxalat glühen.

Die wasserfreie Thorerde ist eine graugelbe Masse, die bekanntlich (s. dies. Journ. LXXXI, 207) in quadratischen Krystallen zu erhalten ist. Sie hat ein spec. Gew. = 9,077—9,20 (nach Mosander 9,523) und löst sich nur in concentrirter Schwefelsäure nahe bei deren Siedepunkt nach längerer Erhitzung völlig auf. Das Hydrat dagegen löst sich leicht in den meisten Säuren, ausgenommen Fluorwasserstoff-, Molybdän- und Oxalsäure. Ihre Auflösungen werden, wenn keine Wein- oder Citronensäure anwesend ist, durch die Alkalien und kohlensauren Baryt gefällt und die Erde löst sich nicht im Ueberschuss der Alkalien, wohl aber leicht in kohlensauren Alkalien. Das Hydrat hält beim Auswaschen kein Kali oder Natron zurück. Aus schwach sauren Lösungen fällen bekanntlich Kalisulfat und Oxalsäure die Erde vollständig. Der durch schwefelsaures Kali in der Wärme entstandene Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder auf, wenn die Flüssigkeit weder zu verdünnt noch zu concentrirt ist. — Kaliumeisencyanür giebt einen weissen Niederschlag.

Unterschwefligsaures Natron fällt in der Wärme aus neutralen oder schwach sauren Thorerdesalzlösungen ein Gemenge von unterschwefligsaurer Thorerde und Schwefel, aber nicht ganz vollständig, auch selbst wenn gekocht wird. Mittelst dieser Eigenschaft lässt sich die Thorerde vom Ceroxydul trennen.

Von Titan-, Niob- und Unterniobsäure lässt sich Thorerde durch Oxalsäure scheiden.

Unter den Salzen der Thorerde hat der Verf. folgende untersucht:

1) *Sauerstoffsalze.*

Kohlensaure Thorerde bildet sich, wenn das in Wasser vertheilte Hydrat, welches schon aus der Luft Kohlensäure anzieht, mit einem Strom dieser Säure längere Zeit behandelt, oder wenn Chlorthorium mit nicht überschüssigem

kohlensauren Natron gefällt wird. Das Salz enthält 81,33 bis 82,33 p.C. Thorerde, ist also $\dot{T}h_4\ddot{C} + 4\dot{H}$.

Schwefelsaure Thorerde krystallisirt zwischen 10 und 15° in durchscheinenden monoklinischen Prismen [krystallographische Bestimmung im Original], welche an der Luft etwas verwittern und sich träge in Wasser lösen. Sie bestehen aus $2(\dot{T}h\dddot{S}) + 9\dot{H}$ und verlieren bei 100° $\frac{7}{9}$ ihres Wassers. Ihre Lösung in Wasser giebt beim Kochen einen flockig wolligen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst, beim Abdampfen in 25° Wärme keine Krystalle, sondern eine Salzmasse von $\dot{T}h\dddot{S} + 2\dot{H}$. Das wasserfreie Salz löst sich zischend in Wasser.

Das beim Kochen der Auflösung sich abscheidende Salz ist bald aus $(\dot{T}h\dddot{S})_2 + 3\dot{H}$, bald aus $\dot{T}h\dddot{S} + \dot{H}$ (nach Berzelius aus $\dot{T}h\dddot{S} + 2\dot{H}$) zusammengesetzt und verliert sein letztes Wasser erst jenseits 232°.

Das *Doppelsulfat mit Kali* liess sich nicht in deutlichen Krystallen gewinnen. Es hat unter den gewöhnlichen Umständen bereitet die ihm von Berzelius ertheilte Zusammensetzung $\dot{K}\dddot{S} + \dot{T}h\dddot{S} + \dot{H}$; aber wenn festes Kalisulfat bei 70° in einer Lösung des Thorerdesulfats digerirt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Lösung in heissem Wasser wieder abscheiden gelassen wird, so bestehen die feinen Krystalle aus $2.\dot{K}\dddot{S} + \dot{T}h\dddot{S} + \dot{H}$.

Chromsaure Thorerde bildet ein gelbes undeutlich krystallinisches Salz, $\dot{T}h\dddot{C}r + 4\dot{H}$, sowohl wenn das Hydrat in Chromsäure gelöst, als wenn Chlorthorium mit Chromsäure eingedampft wird. Seine Auflösung bleibt beim Kochen klar.

Molybdänsaure Thorerde schlägt sich bei Vermischen des Chlorthoriums mit molybdänsaurem Ammoniak als weisser flockiger Niederschlag zu Boden, der in Salzsäure sich löst und von Natron nicht völlig zersetzt wird.

Oxalsaure Thorerde, $\dot{T}h\dddot{C} + \dot{H}$, ist in Wasser ganz unlöslich und kaum in Oxalsäure oder verdünnten Mineralsäuren löslich.

Ameisensaure Thorerde, im Vacuo verdunstet, bildet tafelförmige Krystalle, die an der Luft verwittern. Sie scheinen 2 At. Wasser zu enthalten und bestehen bei 100° aus $\dot{T}hC_2HO_3$. Der Wasserverlust bei 100° war 9,77 p.C.

Essigsaure Thorerde entsteht, wenn Thorerdehydrat in nicht zu concentrirter Essigsäure gelöst oder wenn Chlorthorium mit Essigsäure behandelt wird. Die feinen nadelförmigen Krystalle sind unlöslich in Wasser, kaum löslich in verdünnter Essigsäure und bestehen bei 100° aus $\dot{T}hC_4H_3O_3$.

Weinsaure Thorerde fällt aus neutralen Thorerdesalzlösungen durch Weinsäure gallertartig, beim Verdunsten des Filtrats als weisses Pulver. Beide scheinen das basische Salz aus 3 At. Erde und 2 At. Säure (einbasiger) zu sein, ersteres wasserfrei, letzteres mit 1 At. Wasser verbunden.

Citronensaure Thorerde gleicht der vorigen, enthält aber anscheinend das neutrale Salz mit 6 At. Wasser.

Das *salpetersaure* Salz krystallisirt nicht.

2) *Haloidsalze.*

Chlorthorium ist aus wässriger Lösung nicht krystallisirbar, beim Erhitzen der trocknen Salzmasse hinterbleibt Thorerde. Durch Glühen der mit Kohle gemengten Thorerde im Chlorstrom erhält man ein theils krystallisirtes, theils pulvriges weisses Sublimat, welches erst jenseits 440° C. flüchtig ist, schnell Feuchtigkeit anzieht und unter Erhitzung in Wasser sich löst. Die Krystalle scheinen rhombische Prismen zu sein und bestehen aus ThCl.

Das *Doppelsalz mit Salmiak*, welches beim Eindampfen des Chlorürs mit Chlorammonium und Erhitzen (wie hoch?) der trocknen Salzmasse in Chlorwasserstoffgas entsteht, bildet eine gesinterte in Wasser lösliche Masse, die im Vacuo getrocknet aus $2.NH_4Cl + ThCl + 4\dot{H}$ besteht und bei 100° 3 At. Wasser verliert.

Das *Fluorthorium* scheidet sich bei Zusatz von Flusssäure zu Chlorthoriumlösung gallertartig und vollständig ab, verwandelt sich aber bald in ein weisses Pulver. Es

ist unlöslich in Wasser und Flussäure, besteht aus $ThF + 2\dot{H}$ und verliert sein Wasser bei 200° noch nicht vollständig. Mit Fluorkalium bildet es ein in Wasser unlösliches Doppelsalz, welches bei 100° aus $KF + 2.ThF + 4\dot{H}$ besteht und durch Kochen frisch gefällten Thorerdehydrats mit einer concentrirten Lösung sauren Fluorkaliums und Fluorwasserstoffsäure zu bereiten ist. Ein anderes Doppelsalz $KF + 4.ThF + \dot{H}$ bildet sich beim Vermischen einer sauren Lösung von Thorerde in Salzsäure mit saurem Fluorkalium und noch ein anderes $2.KF + 7.ThF + 3\dot{H}$, wenn statt des sauren neutrales Fluorkalium angewendet wird.

Das *Jodthorium* ist nicht gut krystallisirbar und bräunt sich am Licht.

Das *Aequivalent* der Thorerde, welches der Verf. aus den Analysen des Sulfats, Kalidoppelsulfats, Acetats, Oxalats und Formiats ermittelt hat, stellt sich nahezu mit dem Berzelius'schen (67,5) gleich und der Verf. setzt es = 67,16, also das Aequivalent des Metalls = 59,16 (H = 1). Aber die erhaltenen Zahlen sind in den einzelnen Versuchsreihen sehr abweichend, so ergab sich aus der schwefelsauren Thorerde im Mittel aus 4 Bestimmungen 67,35 mit den Schwankungen 66,33 — 68,03, aus der essigsauren Thorerde mit den Extremen 67,06 und 68,40, aus dem ameisensauren Salz 68,45, aus dem Oxalat 65,85. Trotz dessen hat sie der Verf. alle verwendet zur Berechnung des Mittels. Die Acten über das Aequivalent des Thoriums sind somit noch nicht geschlossen.

In dem Nachlass Mosander's fand sich ein wenig „schwefelsaure Thorerde aus Euxenit“ vor, welche rein war. Der Verf. hat aber aus dem Euxenit von Arendal keine Thorerde zu gewinnen vermocht und vermuthet deshalb, dass Mosander entweder eine Varietät des Euxenits oder ein anderes dem Euxenit ähnliches Mineral benutzt hat.

Das Metall *Thorium* stellte der Verf. aus Chlorthorium mittelst Natrium oder Kalium dar und erhielt es als dunkelgraues Pulver von 7,657 — 7,795 spec. Gew. Dasselbe verbrennt an der Luft mit starkem Glanz, zersetzt Wasser nicht und wird von Schwefelsäure nur in der Wärme ge-

st. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, in Chlor-
asserstoffsäure um so schwerer, je dichter es ist.

Von den anderen Verbindungen hat der Verf. noch
.s Schwefelmetall und das Stickstoffthorium untersucht.

Schwefelthorium wurde durch starkes Glühen von Thor-
de in einem Gasgemenge von Wasserstoff und Schwefel-
hlenstoff bereitet. Es ist schwarz, gerieben grau und
etallglänzend und geht beim Glühen an der Luft in
horerde über. In Chlorwasserstoffsäure ist es unveränder-
h, von Salpetersäure nur schwer angreifbar; in Königs-
asser löst es sich vollständig auf. Mit schmelzendem
alihydrat zersetzt es sich in Schwefelkalium und Thor-
de, mit Chlor in Chlorthorium, welches sublimirt. Sein
ec. Gew. ist = 8,29, seine Zusammensetzung ThS, denn
hinterliess 88,44 und 79,09 (soll wohl heissen 89,09)
horerde. Die Rechnung verlangt 89,35 p.C.

In Wasserstoff geglüht verliert es keinen Schwefel.

Wendet man bei der Darstellung des Schwefelmetalls
hwächere Glühhitze an, so bildet sich anscheinend das
xysulfuret $ThS + 2\dot{T}h$, welches beim Rösten 84,14, 84,12,
,60 p.C. Thorerde hinterliess. [Hier muss ein Irrthum
walten; die Formel $ThS + 2\dot{T}h$ hinterlässt beim Glühen
18 p.C. Thorerde. D. Red.]

Stickstoffthorium oder Thoriumamid scheint ein kleiner
mengantheil des Präparates zu sein, welches beim Glühen
n Thorerde oder Chlorthorium in Ammoniak oder von
mmonium-Thoriumchlorid in Chlorwasserstoff, bis kein
nmiak mehr entweicht, sich bildet. Es ist ein weisses
keres Pulver, das mit Wasser gewaschen beim Schmelzen
t Kalihydrat Ammoniak entwickelt und überwiegend aus
horerde besteht.

LX.
Ueber einige basische Kupfersalze

hat F. Field (Phil. Mag. Vol. 24. No. 159. p. 123) einige neue Analysen mitgetheilt.

1) *Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd.* — Die Analysen dieses basischen Salzes, welche von Zeit zu Zeit von Chemikern veröffentlicht worden sind, sind nicht sonderlich übereinstimmend, indem der Kupferoxydgehalt in einzelnen Fällen bis zu einer Differenz von 3 p.C. variirt, so dass die Formel zwischen $4.CuO, SO_3, 4.HO$ und $4.CuO, SO_3, 3.HO$ zu liegen scheint.

Das Mineral Brochantit kann sicherlich als 4fach-basisches Salz mit 4 Atomen Wasser angesehen werden. Die Analyse von Berthier, welcher eine Probe aus Mexiko analysirt, und eine von Field ausgeführte Analyse einer Probe aus Andacollo in Chile stimmen gut überein.

	Mexiko.	Chile.
Kupferoxyd	66,20	66,94
Schwefelsäure	16,60	16,59
Wasser	17,20	16,47
	100,00	100,00

Das specifische Gewicht der chilenischen Probe fand Field zu 3,81.

Das künstliche Salz von dieser Zusammensetzung erhielt Field, indem er eine kleine Quantität kaustischen Kalis zu einem grossen Ueberschuss von schwefelsaurem Kupferoxyd fügte und einige Zeit kochte. Die Substanz wurde viele Tage lang gewaschen, bis sich im Filtrat keine Spur von Schwefelsäure und Kupferoxyd mehr entdecken liess.

Das grüne Pulver wurde bei 212° F. getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verlor.

Resultate der Analyse:

CuO (Cu = 31,7)	67,51
SO_3	16,98
HO (durch Differenz)	15,51
	100,00

Diess führt zu der Formel:

$$3.CuO, CuOSO_3, 4.HO,$$

welche folgende Zahlen involvirt:

4.CuO	67,63
SO_3	17,04
4.HO	15,33
	100,00

Das Kupferoxyd wurde nach 2 Methoden bestimmt: 1) Durch Auflösen des Salzes in verdünnter Salpetersäure, Fällen mit Kalilauge u. s. w., und 2) durch Erhitzen des Salzes zur Weissgluth in einem Platintiegel, wobei der Rückstand keine Spur Schwefelsäure enthielt.

Wendet man statt des kaustischen Kalis eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk an (indem das schwefelsaure Kupferoxyd im Ueberschuss vorhanden ist), so besteht der grüne Niederschlag gänzlich aus Oxychlorid, meistens von der Formel 3.CuO, CuCl, 4.HO, bisweilen (abhängig von der Länge der Zeit, während welcher man kocht) von der Formel 3.CuO, CuCl, 6.HO. Diess ist in so fern von einigem Interesse, als das natürliche Oxychlorid (Atakamit), welches in der Regel 4 At. Wasser enthält, bisweilen mit 5 At. gefunden wird; und Berthier analysirte vor vielen Jahren eine Probe aus Cobija (Bolivia), welche 6 At. enthielt.

Die von Field dargestellte künstliche Verbindung stimmt in ihrer Zusammensetzung mit der von Berthier analysirten sehr gut überein.

	Natürlich.	Künstlich.	Berechnet.
3.CuO	50,00	49,85	49,56
CuCl	28,25	28,02	28,01
6.HO	21,75	22,13	22,43
	100,00	100,00	100,00

Wenn unterchlorigsaures Natron statt des unterchlorigsauren Kalks angewendet wird, so fällt dieselbe Verbindung (Kupferoxychlorid) nieder; wenn man aber bei der Darstellung des unterchlorigsauren Natrons das Alkali nicht vollkommen sättigt, so enthält der Niederschlag, wie zu erwarten, beide basische Salze.

2) *Kupferoxychlorid.* — Die Niederschläge, die entweder durch die kaustischen Alkalien oder durch die unterchlo-

rigsauren Salze der Alkalien (bei Ueberschuss von Kupfersalz) hervorgebracht werden, scheinen unter den meisten Umständen identisch zu sein, nämlich CuCl, 3.CuO, 4.HO; aber es scheinen auch noch andere Oxychloride zu existiren; Gladstone erhielt gelegentlich die Verbindung 2.CuO, CuCl, HO.

3) *Basisch-salpetersaures Kupferoxyd*, (4.CuONO$_5$, 3.HO) oder (CuONO$_5$, 3.CuOHO), u. nach Graham (3.CuO, NO$_5$, HO). Diese basische Verbindung erlangt man entweder durch Erhitzen des gewöhnlichen salpetersauren Kupferoxyds oder durch theilweise Zersetzung seiner Lösung durch die kaustischen Alkalien. Wenn unterchlorigsaure Salze zu salpetersaurem Kupferoxyd gefügt werden, so besteht der Niederschlag ganz aus Oxychlorid.

Field gelang es vor einigen Jahren, schöne Krystalle dieser basischen Verbindung zu erhalten, indem er das salpetersaure Salz mehrere Wochen einer ganz mässigen Hitze aussetzte. Die resultirende Masse zeigte aus einander gebrochen im Innern eine Masse glänzender Prismen von bläulichgrüner Farbe, vollkommen unlöslich in Wasser. Die Analyse lieferte 66,48 p.C. Kupferoxyd, übereinstimmend mit den Formeln von Gerhardt und Gladstone.

	Berechnet.	Gefunden.
4.CuO	66,22	66,48
NO$_5$	22,51	
3.HO	11,27	
	100,00	

Fassen wir Alles zusammen, so ergiebt sich:

Kali zu überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd gefügt, erzeugt die Verbindung:

3.CuO, CuOSO$_3$, 4.HO.

Unterchlorigsaures Alkali giebt unter diesen Umständen:

3.CuO, CuCl, 4.HO,

und unter gewissen Umständen:

3.CuO, CuCl, 6.HO.

Kali zu Kupferchlorid gefügt, giebt:

3.CuO, CuCl, 4.HO,

und die nämliche Verbindung entsteht auch auf Zusatz eines unterchlorigsauren Alkalis.

ıli zu salpetersaurem Kupferoxyd gefügt erzeugt:

$CuONO_5, 3.CuOHO$,

.d unterchlorigsaure Alkalien

$3.CuO, CuCl, 4.HO$ fällen.

əberschüssiges Kali in der Kälte zu einem löslichen 'salze gefügt erzeugt das blaue Kupferoxydhydrat, s bei 120° F. sich etwas schwärzt und bei 212° F. Vasser verliert.

LXI.

r das Spectrum der Chlorchromsäure.

Von

F. Gottschalk und **E. Drechsel.**

(Hierzu Tafel I, Fig. 1.)

.e gelbrothen Dämpfe der Chlorchromsäure, $CrClO_2$, ›n der nichtleuchtenden Gasflamme eine eigenthüm- lassviolette Färbung, ähnlich der Kaliflamme, aber ısser. Um das Spectrum derselben zu untersuchen mittelst eines Gasometers atmosphärische Luft oder Sauerstoffgas über die in einer Kugelröhre sich be- .e Substanz geleitet und so eine stetige Verdampfung en bewirkt. Der Dampf trat aus dem in eine feine ausgezogenen Ende der Kugelröhre in eins der Luft- eines Bunsen'schen Brenners. Die Flamme strahlte ι einem ziemlich intensiven, blass violetten Lichte. ıöne Spectrum der Flamme ist in der Zeichnung Taf. I, unter *C* abgebildet. Mittelst eines Steinheil'schen ıtes im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann, für n, wie auf der beigegebenen Zeichnung in *a*, wo sich ge einiger besonders charakteristischer Linien ange- findet, angedeutet ist, wenn der linke Rand von : 100 ist, $Ka\alpha = 71$, $Ka\beta = 190$, $Li\alpha = 83,5$

Srδ = 148,6, Tl = 116, Rbβ u. α = 176 und 177, ergaben sich:

I. drei violotte Linien, α = 172—172,5, β = 170,3—171, γ = 169,5—170;

II. acht grüne Linien in drei Gruppen, nämlich

1. δ = 120,5—121, μ = 119 —119,8, ν = 117 —118,
2. ι = 114,5—115,5, χ = 112,5—113,5, ξ = 110,3—111,3,
3. ε = 108—108,8, λ = 106,3—107;

III. eine gelbe Linie ζ = 101,8—102,3;

IV. drei orange Linien η = 95,3—96, ο = 93,3—94,3 π = 91,6—92,6;

V. zwei rothe Linien ϑ = 88—89,3 und ρ = 81,3—82,5

Zur näheren Charakterisirung des Chlorchromsäurespectrums ist noch Folgendes zu erwähnen. In Bezug auf die Helligkeit der einzelnen Linien sind vier Grade zu unterscheiden. Helligkeit ersten Grades zeigen die Linien α, β, γ, δ, Helligkeit zweiten Grades ε, ζ, η, ϑ, dritten Grades ι, χ, λ, und vierten Grades μ, ν, ξ, ο, π, ρ. Von dem Streifen Grün δ auf 120,5—121 erstreckt sich bis in die Nähe der dreifach violetten Linie α, β, γ, etwa bis 165, ein aus dem Grünen ins Blaue und Violette übergehender Schein, wie er in der Zeichnung durch Schraffiren versinnlicht ist. Die violetten Linien liegen ganz isolirt im Dunkeln, und über sie hinaus sieht man weder Streifen, noch eigenthümliches Spectrallicht. Die grünen Linien bilden drei Gruppen, nämlich die beiden dreifachen δ, μ, ν, und ι, χ, ξ und die zweifache ε, λ; bei schwachem Dampfstrome erscheint jede dieser Gruppen als einfach breiter Streifen. Ebenso verhält es sich mit den violetten Streifen, welche bei schwachem Dampfstrom einfach, bei etwas stärkern aber dreifach erscheinen. Die 8 grünen Linien sind besonders interessant wegen ihrer verschiedenen Intensität. Die erste Gruppe wird gebildet von der hellsten Linie des Spectrums, von δ und von zwei anderen, μ und ν, deren Helligkeit vierten Grades ist; dann folgt die zweite Gruppe, bestehend aus zwei Linien dritten Grades, ι und χ und einer vierten ξ und zuletzt die dritte, bestehend aus ε zweiten und λ dritten Grades. Zwischen ζ und λ und η und ζ ist für das erste ein aus dem Gelben ins Grüne, für das zweite ein aus dem

Orange ins Gelbe übergehender Schein vorhanden. Bei stärkerem Dampfstrome tauchen neben der schönen orange Linie η noch zwei Linien vierten Grades o, π in derselben Farbe auf. Vom linken Rande der rothen Linie ϑ erstreckt sich ein rother Schein bis etwa 84,3, dann folgt ein schwarzer Zwischenraum und dem aufmerksamen Auge erscheint bei längerem Beobachten noch eine zweite rothe Linie ρ von nur geringer Intensität auf 81,3—82,5.

Bei Anwendung von Sauerstoff erschienen die Streifen deutlicher als bei atmosphärischer Luft. Leitet man ersteren in starkem Strome über die Chlorchromsäure, so dass von den stetig sich folgenden kleinen Explosionen des Gases und des Sauerstoffs sich ein eigenthümliches Rauschen der Flamme vernehmen lässt, und ausserdem ein starker Dampfstrom in dieselbe gelangt, so wird das Spectrum so intensiv leuchtend, dass das Auge den Glanz der Streifen und des ausser ihnen noch vorhandenen oben erwähnten eigenthümlichen Spectrallichtes kaum zu ertragen vermag. Besonders schön ist in diesem Falle der dreifach-violette Streifen α, β, γ; β und γ stehen näher bei einander als α, wie auch aus der Zeichnung und aus obigen Zahlenangaben ersichtlich ist. Bei Betrachtung dieses schönen dreifachen Streifens wird man unwillkürlich an die schöne violette Doppellinie α, β des Rubidiums erinnert, und es scheint interessant, die Lage derselben mit der des Chlorchromsäurestreifens α, β, γ zu vergleichen. Für den von uns benutzten Apparat des Herrn Prof. Erdmann liegt nach oben angeführten Daten *Rbα* und β auf 177 und 176 der Salleron'schen Scala, die violette α der Chlorchromsäure aber auf 172. Es ist also der violette Antheil der Chlorchromsäureflamme nur unbedeutend weniger brechbar als das violette Licht der Rubidiumflamme.

Weder Chlor, für sich in die Flamme geleitet, noch Chromchlorid- und Chlorürverbindungen, auf einem Platindrähtchen geglüht, gaben mit Bunsen'scher Flamme eigenthümliche Spectren, und ist daher die Chlorchromsäure ihrer leichten Verdampfbarkeit halber die geeignetste Chromverbindung zur Beobachtung des diesem Elemente eigenthümlichen Spectrums. Das in dieser Verbindung vor-

handene Chrom verbrennt in der Flamme zu Chromoxyd, es beschlägt Platin in dieselbe gehalten mit einem grünen Anfluge.

Wird eine genügende Menge Chlorchromsäure in einem Probirröhrchen zum Sieden gebracht und dasselbe vor den Spalt des Spectralapparates gehalten, so verschwindet, mit Ausnahme eines schmalen Streifens Roth, sämmtliches Spectrallicht einer leuchtenden Flamme, indem es von den tiefrothen Dämpfen absorbirt wird.

LXII.
Ueber das Cäsium.

(Hierzu Taf. I, Fig. 2.)

Mit Bezug auf die kürzlich von Allen und Johnson veröffentlichte Arbeit über das Aequivalent des Cäsiums (s. dies. Journ. LXXXIX, 154) theilt R. Bunsen (Pogg. Ann. CXIX, 1) weitere Versuche über das Aequivalent des Cäsiums und Berichtigung der Annahme Allen's und Johnson's über Lage und Zahl der Spectrallinien des Cäsiums mit.

Der Verf. war nicht in der Lage, wie die amerik[illegible]schen Gelehrten, über grössere Mengen Cäsiumchlorids [illegible]fügen zu können. Seine ganze Ausbeute aus 30000 [illegible] Dürkheimer Soolwasser betrug nur 1¼ Grm. reines [illegible]cäsium und das aus ½ Pfund Chlorrubidium aus L[illegible]dolith abgefallene ungefähr eben so viel. Mit diesen [illegible]gen hat der Verf. die Bereitung eines völlig reinen [illegible]siumpräparates auf eine andere Art als Allen und J[illegible]son (s. dies. Journ. LXXXVIII, 82) vorgenommen. [illegible] stützend auf die Eigenschaft des neutralen weinsauren [illegible]siums, welches sehr leicht an der Luft zerfliesst, w[illegible] die sauren Tartrate des Rubidiums und Cäsiums luftb[illegible]dig sind, stellte der Verf. aus einem Gemenge von [illegible]tem Rubidium- und Cäsiumgehalt die kohlensauren Salze dar, setzte dazu ein wenig mehr Weinsäure als nöthig [illegible]

um das Cäsium gerade in neutrales und das Rubidium in saures Tartrat zu verwandeln, dampfte zur Trockne und überliess auf einem mit Papierfilterchen versehenen Trichter die Salze einer feuchten Luft. Das abtropfende weinsaure Cäsiumoxyd wurde in Chlorid verwandelt und bedurfte einer reinigenden Behandlung mit Platinchlorid, da es Kali und Lithion aus der Weinsäure aufgenommen hatte. Nachdem diese vollbracht, gaben die Producte der 4., 5. und 6. Reinigung bei der Analyse unter sich hinreichend übereinstimmende, mit denen der amerikanischen Chemiker nahe zusammenfallende Zahlen, aus denen das *Aequivalent des Cäsiums* = 133,0 abgeleitet werden kann. [Allen und Johnson fanden 133,03, Bunsen 132,99].

Die frühere Angabe, dass das Chlorcäsium an feuchter Luft deliquescirt, hält der Verf. auch für das spectroskopisch völlig reinste Präparat aufrecht gegen den Widerspruch Allen's und Johnson's und glaubt, dass die Letzteren trotz ihrer deutlichen Angabe „feuchte Atmosphäre" dennoch die Prüfung nicht in einer wirklich feuchten Luft vorgenommen haben.

Was die Bemerkung der amerikanischen Gelehrten betrifft, dass sie 7 Linien im Spectrum mehr auffanden, als Bunsen-Kirchhoff, so verweist der Verf. auf seine und Kirchhoff's nachdrücklich hervorgehobene Vorerinnerung, dass in ihren Tafeln *nur* die Linien aufgenommen seien, welche die schärfste Charakteristik des Metalls abgeben. In Bezug auf die Lage der Spectrallinien ist eine Abweichung vorhanden. Der Verf. hat auf Grund der Angaben der Herren Allen und Johnson, nach welchen in ihrem Spectroskop die Natriumlinie bei 100 und die blaue Strontiumlinie bei 156 lag, eine Reduction auf die Tafel von Fresenius (Zeitschr. 1862. Heft 1, Fig. 2) vorgenommen und dann völlige Uebereinstimmung mit den seinigen und Kirchhoff's gefunden. Als Berichtigung seiner und Kirchhoff's Tafeln fügt der Verf. hinzu, dass im Spectrum des Cäsiums durch Verschulden der lithographischen Anstalt 3 Linien gezeichnet sind, welche gar nicht im Cäsiumspectrum vorkommen.

Die von A. und J. mit XV bezeichnete Linie fällt nicht mit Fraunhofer's E zusammen, sondern es ist die Linie XVI.

Schliesslich giebt der Verf. eine Methode an, mittelst deren die Ablesungen verschiedener Spectroskope vergleichbar zu machen sind. „Um ähnlichen Irrungen, wie sie in der vorliegenden Mittheilung besprochen sind, vorzubeugen", sagt der Verf., „und die numerische Vergleichung verschiedener Spectralangaben zu erleichtern, geben wir in Taf. I (vergl. Taf. I, Fig. 2 zu diesem Bande) die graphische Darstellung der ursprünglichen bei Einstellung des Prismas auf das Minimum der Ablenkung erhaltenen Beobachtungen, denen die in unserem früheren chromolithographischen Spectren in reducirtem Maasse verzeichneten Leitlinien entnommen sind. Die Ordinaten der Contouren der kleinen geschwärzten Flächen, auf die Scale, als Abscissenlinie bezogen, stellen die Lichtstärke der einzelnen Linien in ihrer charakteristischen Abstufung dar und beziehen sich auf eine Spaltbreite und Flammentemperatur, bei der die feine helle Linie auf der breiten Linie *Caα* anfängt scharf und deutlich erkennbar zu werden. Es betrug diese Spaltbreite den vierzigsten Theil des Zwischenraumes zwischen der Natriumlinie und der Lithiumlinie *α*. Die continuirlichen Spectren, welche einige Stoffe geben, sind der Deutlichkeit wegen besonders gezeichnet und auf den oberen Rand der Scale als Abscissenlinie bezogen. Um diese Tafel, welche sich auf die Scale unseres Spectralapparats bezieht, für die Scale irgend eines anderen Instruments, das wir der Kürze wegen mit *B* bezeichnen wollen, brauchbar zu machen, genügt es einfach, sich eines reducirten Maasstabes zu bedienen, den man an die einzelnen Spectren legt und statt der auf der Tafel befindlichen Scale zur Ablesung benutzt. Zur Herstellung dieses Maasstabes dienen die zu unterst der Spectrentafel I, Fig. 2 gezeichneten Striche, welche die auf unsere Scale bezogene Entfernung der Linien *Kaα*, *Liα*, *Na*, *Tl*, *Srδ*, *Rbα* und *Kaβ* darstellen. Die Ablesung dieser Linien bezieht sich auf denjenigen Rand derselben, welcher bei Veränderung der Spaltbreite fest bleibt. Man liest an der Scale des Instruments B die Lage dieser Linien ab und

chreibt an jede derselben die ihr zugehörige abgelesene
Zahl. Dadurch erhält man eine Reihe fixirter Scalenwerthe
les für das Instrument *B* herzustellenden Maasstabes, und
liesen selbst, wenn man die zwischen jenen fixirten Scalen-
werthen liegenden Scalentheile interpolirt und aufträgt. In
liesen mit numerirten Zehner- und Fünferstrichen ver-
ehenen, auf ein Lineal übertragenen Maasstab wird nur
lie Natronlinie eingezeichnet. Legt man dann den Maass-
tab an irgend eines der Spectren so an, dass seine Natron-
inie auf der Taf. I, Fig. 2 bei 50 coincidirt, so giebt derselbe
lie Lage aller Linien für die photographische Scale des In-
truments *B* richtig an. Ist man durch dieses Hülfsmittel
iber die Lage einer fraglichen Linie orientirt, so kann
nan sich dann noch leicht mittelst des Spaltprismas über
ie völlige Identität derselben vergewissern."

LXIII.

Jeber den Isomorphismusmus des Arsens Antimons und Wismuths.

Als Vervollständigung zu den früheren Mittheilungen
on Nicklès über diesen Gegenstand (s. dies. Journ. LXXIX,
4, LXXXV, 253 und LXXXVII, 235) entnehmen wir
iner Monographie des Verf. (*sur les relations d'isomorphisme,*
ui existent entre les métaux du groupe de l'azote. Nancy 1862)
lie Beschreibung einer Anzahl Doppelsalze, welche aus dem
Ialoidsalz eines Alkalimetalls und einem solchen von Wis-
nuth oder Antimon bestehen und zwar letztere entweder
n Gestalt von Bromür oder Jodür oder Jodochlorür oder
odobromür.

Die allgemeinen Eigenschaften dieser Doppelsalze sind
olgende: ihre Farbe wechselt zwischen Gelb und Schwarz
urch alle Mitteltöne; die schwarzen enthalten einen Ueber-
chuss von Jod, nach dessen Entfernung ein lebhaftes Roth
intritt, und sind ausgezeichnet durch die Entwickelung

hemiedrischer Flächen ihrer Krystalle. Sie enthalten alle Krystallwasser, zersetzen sich aber mit Wasser in Oxyhaloidsalze. In der Wärme zerlegen sie sich und mit kohlensauren Alkalien ebenfalls. Einige von ihnen lösen sich in absolutem Alkohol oder Eisessig, andere nur in gesättigten Lösungen eines alkalischen Chlorürs, Bromürs oder Jodürs.

Sie zerfallen in drei Gruppen, von denen die erste aus $H_3M + 2(HM') + 5\dot{H}$, die zweite aus $H_3M + HM' + 4\dot{H}$, die dritte aus $H_3M + HM' + 2\dot{H}$ besteht; die erste krystallisirt rhombisch (einaxig), die zweite quadratisch, die dritte schief rhombisch. In den obigen Formeln bezeichnet H das Halogen, M Wismuth oder Antimon und M' das Alkalimetall.

Ammonium-Wismuth-Bromür, $BiBr_3 + 2(NH_4Br) + 5\dot{H}$, erhält man auf mehrfache Art, hauptsächlich durch directe Vereinigung der beiden Bromüre mittelst Schmelzen und Behandlung mit einem seiner Lösungsmittel; durch Erhitzen des Bromwismuth-Aethers mit Bromammonium und Krystallisiren aus Alkohol oder Eisessig; und durch Erhitzen von Bromwismuth, Bromammonium und Alkohol unter Druck. Die Krystalle dieses Salzes sind urangelb, dichroitisch und je nach dem verschiedenen Lösungsmittel, aus dem sie sich absetzten, ungleich entwickelt.

Ammonium-Wismuth-Chlorobromür, $Bi, 2.NH_4(ClBr)_5 + 5\dot{H}$ bildet sich bei Behandlung einer gesättigten Salmiaklösung mit Brom und gepulvertem Wismuth. Die zerfliesslichen etwas dichroitischen Krystalle haben dieselbe Form wie die vorige Verbindung und verhalten sich eben so gegen Wasser, womit sie sich in Oxychlorür und Oxybromür zerlegen.

Kalium- und Ammonium-Antimonjodür, welchem Schiffer die Formel $3.KJ + 2.SbJ_3 + 6\dot{H}$ und $3.NH_4J + 2.SbJ_3 + 6\dot{H}$ ertheilt hat, zählt wegen der Isomorphie mit den vorigen Salzen der Verf. zu dieser Gruppe und giebt ihnen daher die Formeln $2.KJ + SbJ_3 + 5\dot{H}$, resp. $2.NH_4J + SbJ_3 + 5\dot{H}$. Man bereitet diese Salze auf dieselbe Weise wie das vorige und wendet als Lösungsmittel gewöhnlichen Alkohol an.

Ammonium-Antimonjodür, $NH_4J + SbJ_3 + 4\dot{H}$, scheidet sich ab, wenn eine gesättigte Salmiaklösung mit Jod und gepulvertem Antimon behandelt wird. Erst bei weiterer Verdampfung der Mutterlaugen bildet sich das Ammonium-Antimonchlorür. Die rothen Krystalle gehören dem quadratischen System an und zersetzen sich mit Wasser augenblicklich, sie neigen dazu, einen kleinen Ueberschuss von Jod einzuschliessen und dann gewisse hemiedrische Flächen anzunehmen. Für die medicinische Anwendung des Jods und Antimons empfiehlt der Verf. diese Verbindung statt des einfachen Antimonjodürs.

Wenn man bei der Bereitungsweise dieses Salzes neben Antimon gleichzeitig Wismuth anwendet oder die Mutterlauge des vorigen Salzes mit der des Ammonium-Wismuthjodürs vermischt, so bilden sich schwarze quadratische Krystalle eines Salzes, in welchem Wismuth und Antimon als isomorphe Bestandtheile vorhanden sind: $NH_4J + (SbBi)J_3 + 4\dot{H}$. Diese geben ein rothes Pulver und werden durch Schwefelwasserstoff sofort geschwärzt.

Natrium-Wismuthjodür, $NaJ + BiJ_3 + 2\dot{H}$, scheidet sich aus einer mit Jod und Wismuth behandelten gesättigten Kochsalzlösung nach Monaten in grossen monoklinischen bräunlichschwarzen Prismen von der Gestalt des Rohrzuckers aus. An der Luft überziehen sich die Krystalle mit einer grauen Haut, zerrieben geben sie ein rothes Pulver, welches bei 100° schwarz und an feuchter Luft wieder roth wird.

Ammonium-Wismuthjodür, $NH_4J + BiJ_3 + 2\dot{H}$, auf analoge Art wie das vorige Salz bereitet, bildet schwarze glänzende Nadeln, welche mit Wasser ein braunes Pulver geben, während die anderen Jodwismuthsalze ein gelbes oder weisses Oxyjodür liefern. Es bildet sich auch in einer mit Jod und Wismuth behandelten alkoholischen Lösung von Jodammonium, aber die Krystalle haben dann ein etwas anderes Aussehen in ihrer Form. Ueberhaupt sind die Krystalle dieser Verbindung nie so deutlich ausgebildet als die der Natriumverbindung und dasselbe gilt von der folgenden.

Kalium-Wismuthjodür, $KJ + BiJ_3 + 2\dot{H}$, wird auf die entsprechende Art wie die vorigen Doppelsalze gewonnen und gleicht ihnen in vielen Beziehungen, an seinen Krystallen finden sich jedoch Flächen, welche die beiden vorigen nicht besitzen.

Auch unter diesen Salzen kann in die Natriumverbindung das Antimon als isomorpher Bestandtheil neben Wismuth eintreten, und man erhält kleine bestimmbare Krystalle $NaJ + (BiSb)J_3 + 2\dot{H}$ von brauner Farbe. Und auch Arsen kann neben Antimon und Wismuth eintreten.

Ausser den genannten in drei Gruppen zerfallenden Salzen hat der Verf. noch einige andere gewonnen:

Kalium-Antimonjodür, $KJ + SbJ_3 + 3\dot{H}$, in schönen braunrothen rhomboidalen Prismen, die ein rothes Pulver zerrieben geben. Sie entstehen bei der Behandlung von Jodkaliumlösung mit Jod und Antimon und scheiden sich erst nach Monaten aus. Bei Anwendung eines Jodüberschusses erhält man schwarze vierseitige Tafeln mit 81,46 p.C. Jodgehalt und von anscheinend sehr complicirter Zusammensetzung, welche allmählich Jod abdunsten lassen und dann 73,7 p.C. Jod enthalten, eine Menge, welche sich sowohl der Formel $KJ + SbJ_3 + 3\dot{H}$ als auch der von Schaeffer (Pogg. Ann. CIX, 612) für die rechtwinkligen schwarzen Blätter gegebenen $3.KJ + 2.SbJ_3 + 6\dot{H}$ anpasst.

Eine Verbindung $3(KJ + SbJ_3) + \dot{H}$ entsteht, wenn Jodkalium und Antimon mit absolutem Alkohol übergossen, und Jod eingetragen wird. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in rothen Prismen aus, die schnell trübe werden. [Sollte das Salz nicht vielmehr wasserfrei sein, da der Wasserverlust des über Schwefelsäure getrockneten Salzes nur 0,424 p.C. betrug? D. Red.]

Ammonium-Wismuthbromür, $NH_4Br + BiBr_3 + 5\dot{H}$, scheidet sich aus einer Lösung von Bromammonium in Bromwismuthäther beim Erkalten in gelben Nadeln aus; es entsteht auch stets als Nebenproduct bei der Bereitung des ähnlichen Salzes mit 2 Atomen Alkalibromür (s. oben) und findet sich neben diesem abgesetzt. Es zersetzt sich durch Wasser und macht den Alkohol milchig.

Wenn Jodwismuth mit Bromammonium behandelt wird, setzt die Lösung einen gelatinösen braunen Niederschlag , und die gelbe Flüssigkeit liefert dann schöne rothe ·ystalle, welche Brom und Jod neben Wismuth und Am- ›nium enthalten und aus (NH₄, Bi), $(BrJ)_4 + 5\dot{H}$ bestehen.

LXIV.

Ueber den festen Arsenwasserstoff.

Die Angaben über die Entstehungsweise, Eigenschaften d Zusammensetzung des festen Arsenwasserstoffs sind so weichend, dass Dr. Wiederhold neue Untersuchungen rüber anzustellen sich bewogen fühlte (Pogg. Ann. ‹VIII, 615).

Was die Entstehung anlangt, so bestätigt der Verf. e Angabe Soubeiran's, dass der durch Chlor aus gas- migem Arsenwasserstoff abgeschiedene Körper nichts deres als metallisches Arsen ist, aber das Zersetzungs- oduct dieses Gases durch Luft, Salpetersäure oder Stick- yd ein Gemenge von Arsen und festem Arsenwasserstoff. ber die Eigenschaften des letzteren weiss man nur wenig ehr, als was Magnus erforschte, dass er sich beim Er- zen in seine Bestandtheile zerlege.

Da die bisherigen Darstellungsmethoden nur höchst ringe Ausbeute gaben, hat der Verf. nach verschiedenen deren gesucht und ist dabei stehen geblieben, eine Le- rung von 1 Th. Arsen und 5 Th. Zink mit Salzsäure von ttlerer Concentration zu behandeln. Die Legirung wird s reinen Metallen in zugedecktem Tiegel zusammenge- molzen und dann noch ¼ Stunde im Windofen erhitzt, rauf in kaltes Wasser granulirt.

Beim Eintragen der Granalien in Salzsäure beginnt ftige Gasentwickelung von Arsenwasserstoff und Wasser- ff, die Lösung färbt sich gelb, dann ziegelroth, schliess- h braun und nach beendigter Reaction sammelt sich der

feste Arsenwasserstoff als rothbraunes Pulver am Boden des Gefässes und auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Nochmalige Behandlung mit Salzsäure und Waschen mit Wasser reinigt das Präparat bis auf einen kleinen Kohlegehalt, welcher selbst dem mehrmals sublimirten Arsen anhängt.

Die Analyse wurde folgendermaassen angestellt: man zerlegte die bei 100° getrocknete Substanz durch Erhitzen in einer Glasröhre und fing das entweichende Wasserstoffgas über Quecksilber auf, indem die Gasleitungsröhre in der nicht völlig mit Quecksilber gefüllten Messröhre oberhalb des Quecksilbers ausmündete und die Zunahme des Luftvolums nach der beendigten Zersetzung wurde als Wasserstoff in Rechnung gebracht. Das in der Verbrennungsröhre zurückbleibende Arsen wurde gelöst und der etwa hierbei sich vorfindende unlösliche Antheil fremder Substanzen in Abzug gebracht.

Drei übereinstimmende Analysen ergaben eine Zusammensetzung, welche zunächst der Formel As_2H entspricht, nämlich:

		Berechnet.
As	99,516	99,332
H	0,484	0,668

Dass der Wasserstoffgehalt zu gering ausgefallen ist, setzt der Verf. sowohl auf Rechnung einer theilweisen Verflüchtigung entweder des festen Arsenwasserstoffs oder eines Arsensuboxyds in Gestalt eines gelblichen Rauchs, als auch auf Rechnung einer Verdichtung von etwas Wasserstoff durch das äusserst fein vertheilte zurückbleibende Arsen.

Die Eigenschaften des festen Arsenhydrürs sind folgende: Es ist ein sehr voluminöses und specifisch leichtes rothbraunes Pulver vom Ansehen des Bleisuperoxyds, welches ursprünglich vielleicht gelb ist, aber durch das Licht sich dunkel färbt. In Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und amerikanischem Erdöl ist es unlöslich. Verbindungen mit anderen Körpern geht es nicht ein. Ob es sich unzersetzt beim Erhitzen verflüchtige, ist zweifelhaft, aber wahrscheinlich. Bei 200° zerlegt es sich in seine Bestandtheile.

An der Luft angezündet verglimmt es mit gelber amme wie Zunder und hinterlässt arsenige Säure, Arsen ıd eine Kleinigkeit schwarzer Substanz, welche der Verf. r eine noch unbekannte Oxydationsstufe des Arsens an- ›ht. In reinem Sauerstoff verbrennt das Arsenhydrür mit auweisser Flamme zu arseniger Säure und der vorer- ihnten schwarzen Substanz.

Mit rauchender Salpetersäure oxydirt sich das Arsen- 'drür unter Lichtentwickelung zu arseniger und Arsen- ure, mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. schon in der älte ruhig. Andere verdünnte Säuren sind ohne Einwir- ıng. In erwärmter starker Schwefelsäure löst es sich ıter Entwickung von schwefliger Säure, in Königswasser ıter Bildung von arseniger und Arsensäure; ebenso in ılorwasser, unterchloriger Säure und deren Alkalisalzen.

In kochendem Wasser tritt nach längerer Zeit eine ringe Oxydation ein, indem arsenige Säure sich löst.

In Chlor-, Brom- und Jodgas zersetzt sich Arsenhydrür .t Feuerscheinung.

Wässrige Alkalien veranlassen allmähliche Zerlegung, hon in der Kälte, wobei Arsensäure sich bildet.

Auf den thierischen Organismus scheint das feste Ar- nwasserstoff von schädlicher Einwirkung, wenigstens be- ɜrkte der Verf., dass mit der Luft in die Nase eingezo- ne feine Theilchen eine Entzündung der Schleimhaut d Aufschwellung der unteren Nasenpartie veranlassten.

LXV.
Ueber eine neue Bildungsweise der Aldehyde.

Von

Dr. E. Carstanjen,
Assistent im Sonnenschein'schen Laboratorium in Berlin.

Die bisher bekannten Bildungsweisen der Aldehyde: Durch Oxydation der Alkohole, durch trockne Destillation der Salze der Fettsäurenreihe, durch Destillation dieser Salze mit ameisensaurem Kalk oder Baryt, durch wasserentziehende Mittel aus den Glykolen, durch trockne Destillation eiweissartiger Körper, haben bis jetzt nicht ausgereicht, eine vollständige homologe Reihe dieser interessanten Verbindungen aufzustellen, während andererseits die Schwierigkeit der Isolirung der bei manchen der vorerwähnten Processe gleichzeitig auftretenden Aldehyde ein Hinderniss war, genügend reines Material zu erhalten, um gründliche Untersuchungen über das Verhalten der einzelnen Aldehyde anstellen zu können.

Ich habe neuerdings gefunden, dass die Aldehyde, wie es scheint ganz allgemein, durch directe Oxydation der stickstoffhaltigen Basen der Alkoholradicale erhalten werden können, und glaube, dass die Darstellungsweise Gelegenheit geben wird, sowohl die Reihe der homologen Glieder der Aldehydgruppe zu vervollständigen, als auch einzelne noch wenig erforschte Aldehyde genauer zu untersuchen.

Uebergiesst man krystallisirtes übermangansaures Kali mit wässrigem Aethylamin, so geht die Anfangs violette Farbe der Lösung zuerst in grün über, sehr bald aber, und namentlich beim Schütteln, erwärmt sich die Masse heftig, färbt sich unter Aufschäumen intensiv braun und entwickelt den charakteristischen, stechenden Geruch nach Acetaldehyd. Leitet man das sich entwickelnde Gas in eine ammoniakalische Silberlösung, so scheidet sich sofort metallisches Silber aus, welches, wie gewöhnlich bei der Reduction

ırch ein Aldehyd, die Wände des Gefässes mit einem ·hönen Metallspiegel überzieht. Zur genaueren Constarung des Factums der Aldehydbildung wurden folgende ersuche vorgenommen:

Das aus übermangansaurem Kali und Aethylamin entickelte Gas wurde durch ein U förmiges Rohr geleitet, elches durch eine Kältemischung auf -20^0 abgekühlt ar. Nachdem die erste Einwirkung vorüber war, wurde der eitere Process durch mässiges Erwärmen des die Mischung ıthaltenden Kölbchens unterstützt. In dem U förmigen ohr hatte sich eine ziemliche Menge Flüssigkeit ange-ımmelt, die deutlich den stechenden Aldehydgeruch zeigte. ieselbe wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammen-ɜstellt und dann aus dem Wasserbade rectificirt, während e stark abgekühlte Vorlage völlig mit Ammoniak ge-ıttigten Aether enthielt. Es schieden sich in derselben ·hr bald weisse Krystalle ab, die mit Leichtigkeit als ·ines Aldehydammoniak erkannt werden konnten. Die rystalle hatten den bekannten terpentinartigen Geruch, ɜrflüchtigten sich in der Wärme quantitativ und gaben ɜim Erhitzen mit SO_3 vom Neuen Aldehyd. Ein zweiter heil des ursprünglich übergegangenen wässrigen Aldehyds ıb mit sauren schwefligsauren Alkalien die bekannte oppelverbindung. Als das ursprüngliche Destillat mit KO ır Trockne verdampft und mit arseniger Säure erhitzt urde, trat der widerliche Kakodylgestank deutlich auf.

Nachdem so die Identität des Productes der Destilla-ɔn von KO, Mn_2O_7 und Aethylamin mit dem auf andere Veise dargestellten Acetaldehyd constatirt war, versuchte h zunächst zu entscheiden, ob sich aus Methylamin durch n analoges Verfahren, das dem Holzgeist entsprechende ldehyd, dessen Existenz bisher noch nicht constatirt ist, ırstellen lassen würde. Das Methylamin stellte ich nach ɜm Verfahren von Hofmann dar, indem ich Jodmethyl zugeschmolzenen Glasröhren auf Ammoniakflüssigkeit irken liess und die Base aus ihrer Jodverbindung durch estillation mit Kalilauge abschied. Leider gelang es mir ıf diese Weise nicht, das Methylamin völlig frei von Diethylamin und Trimethylamin zu erhalten. Mit der er-

haltenen, wie gesagt, nicht völlig reinen Basis wurde Wasser in der Kälte gesättigt und diese Flüssigkeit zum Versuche verwendet.

Die Einwirkung der Lösung auf das krystallisirte übermangansaure Kali war eben so heftig, wie beim Aethylamin. Die Uebermangansäure wurde rasch und unter erheblicher Wärmeentwickelung zersetzt, während sich ein stechend riechendes Gas entwickelte. Der Geruch desselben war dem des Acetaldehyds ähnlich, aber nicht völlig gleich, er zeigte vielmehr eine ganz charakteristische Eigenthümlichkeit, und erinnerte ausser an Aldehyd gleichzeitig an Ozon. In ammoniakalische Silberlösung geleitet, reducirte das Gas noch schneller wie das aus Aethylamin entwickelte Silber, ebenso bildete das Destillat von Methylamin mit übermangansaurem Kali, auf die vorhin beschriebene Weise behandelt eine krystallinische Doppelverbindung mit Ammoniak. Der Unreiheit des angewendeten Methylamins wegen unterbrach ich hier den Versuch, um aus Cyansäure-Methyläther zuerst vollkommen reines Methylamin darzustellen.

Ein Versuch, den ich mit käuflichen aus Häringslake gewonnenen Trimethylamin anstellte, gab Resultate, die es mir wahrscheinlich erscheinen lassen, dass sich bei der Oxydation eine dem Propylaldehyd identische oder isomere Verbindung gebildet habe, ich werde den Versuch mit reinem, aus Tetramethylammonium dargestellten Trimethylamin wiederholen und seiner Zeit darüber berichten.

Der chemische Vorgang bei der Oxydation der Alkoholbasen wird vielleicht durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Aethylamin}}{3(C_4H_7N)} + 2.Mn_2O_7 = \underset{\text{Aldehyd}}{3(C_4H_4O_2)} + 4.MnO_2 + 3Am.$$

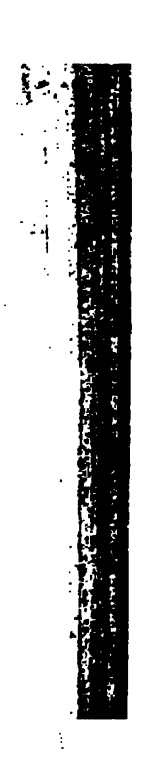
oder allgemein: Die Ammoniakbase spaltet sich in einen Kohlenwasserstoff und Ammoniak, von denen ersterer sich mit 2O zu einem Aldehyd vereinigt. Die von Mitscherlich zuerst ausgesprochene Ansicht, die Ammoniakbasen seien eben zusammengesetzt aus einem Kohlenwasserstoff und Ammoniak, dürfte durch die vorhin beschriebene Zersetzung derselben eine nicht unwesentliche Stütze erhalten.

Die vorhin erwähnten vorläufigen Versuche mit Trimethylamin scheinen zu zeigen, dass auch bei den Imid- und Nitrilbasen eine ähnliche Zersetzung durch Uebermangansäure hervorgerufen werden kann, wie es scheint lagern sich sogar die Kohlenwasserstoffatome zusammen, und wäre dann damit die Möglichkeit der Bildung einer ausserordentlich grossen Reihe von Aldehyden gegeben.

Ich bin damit beschäftigt, diesen Gegenstand zu untersuchen, und hoffe in nicht zu langer Zeit die erlangten Resultate mittheilen zu können. Auch die Ammoniumbasen von der Form $(C_nH_{n+1})_4N$ scheinen unter gewissen Umständen einer ähnlichen Zersetzung fähig zu sein. Herr Alex. Classen aus Aachen, der sich im Sonnenschein'schen Laboratorium mit Darstellung und Untersuchung einiger noch unbekannter Salze des Tetraäthylammoniumoxyds beschäftigt, und hierbei namentlich Verbindungen der Base mit oxydirenden Säuren, wie CrO_3, Mn_2O_7, WO_3, MoO_3 etc. gewählt hat, glaubt unter den Producten der trocknen Destillation des zweifach-chromsauren Tetraäthylammoniumoxyds auch Essigsäure bemerkt zu haben, deren Anwesenheit sich durch einen, weiter als bis zum Aldehyd fortgeschrittenen Oxydationsprocess sehr wohl erklären liesse.

Ob ausser der Uebermangansäure auch andere oxydirende Agentien die Ueberführung der Ammoniakbasen in Aldehyde bewirken, habe ich erst zum Theil bestimmen können. Freie Chromsäure wirkt auf wässriges Aethylamin selbst beim Kochen nicht ein, ob diess aber bei höherem Druck, z. B. in zugeschmolzenen Glasröhren, geschieht, bleibt zu untersuchen. Ebenso beabsichtige ich das Verhalten von HO_2 gegen Ammoniakbasen zu prüfen.

Die Bildungsweise der Aldehyde aus den Alkoholbasen scheint übrigens nicht vereinzelt dazustehen, es sind wenigstens schon früher, bei der Oxydation natürlicher Alkaloide, Erscheinungen beobachtet, die, nach meiner Ansicht, grosse Analogie mit den vorhin beschriebenen zeigen. Dahin zu rechnen sind zum Beispiel die sehr interessanten von Wöhler und Blyth beobachteten Umänderungen, die das Narcotin durch oxydirende Agentien erleidet. Bei Einwirkung



der Bildungsprocess des Opianaldehyds aus de
der von mir beschriebenen Bildungsweise der Alc
den Alkoholbasen ganz analog, d. h. träte einfach
NH_3 aus und 2O in die Verbindung ein, so er
die Gleichung:

$$C_{42}H_{21}NO_{14} + 2O - NH_3 = 2(C_{21}H_9O_8) + $$

Nach Anderson besitzt das Opianaldehyd d
$C_{20}H_{10}O_8$. Man sieht die Zusammensetzungsdif
schen $C_{21}H_9O_8$ und $C_{20}H_{10}O_8$ ist nicht allzubede
es wäre immerhin der Mühe werth, die bei d
Aequivalent prekären Analysen des Narcotin
Opianaldehyd genau zu wiederholen, um zu entsc
hier nicht eine völlige Uebereinstimmung mit d
der Aldehyde aus den Alkoholbasen zu erzielen

Jedenfalls ist also schon früher die Bildung
dehyds und der zugehörigen Säure durch directe
einer Stickstoff haltenden Basis nachgewiesen.

Blyth hat ferner nachgewiesen, dass das C
ches schon desshalb eine gewisse Aehnlichkeit m
koholbasen besitzt, weil es sich als eine Imidbas
butyrylamin auffassen lässt, bei der Behandlun

Ausgangspunkt das Toluidin wählen, welches, wenn die Zersetzung eine analoge wäre, in Bittermandelöl, das Aldehyd der Benzoësäure übergehen müsste.

Berlin im Juli 1863.

LXVI.

Ueber Paracarthamin.

Von

W. Stein.

Wie ich schon früher mitgetheilt habe, lässt sich aus dem Melin sowohl als aus dem Meletin, wenn man deren weingeistige Lösung mit Natriumamalgam unter Zusatz von Salzsäure behandelt, ein rother Körper darstellen, dem ich vorläufig den Namen *Paracarthamin* gegeben habe. Es ist mit Schwierigkeiten verbunden, diesen Körper rein zu erhalten, theils weil er sich unter dem Einflusse der Luft verändert, theils weil der Zeitpunkt, bei welchem die Umwandlung des Melins und Meletins vollständig ist, sich nicht sicher erkennen lässt.

Nach der früher von mir mit einer kleinen Menge ausgeführten Analyse, fand ich darin C 55,206, H 5,867 und O 38,927. Verhältniss von H : O = 1 : 6,6. In neuerer Zeit habe ich dasselbe von einer anderen Bereitung über Schwefelsäure getrocknet, durch meinen Assistenten, Herrn Kleckl, analysiren lassen, und dieser fand in:

1) 0,1395 Substanz: Asche 0,0055, CO_2 0,2735, HO 0,0695.
2) 0,1511 Substanz: Asche 0,0055, CO_2 0,294, HO 0,0755.

In 100 Theilen der aschenfreien Substanz von:

	1.	2.
C	55,52	55,04
H	5,76	5,90
O	38,72	39,06

Verhältniss von H : O = 1 : 6,7 und 1 : 6,6.

Dieser Körper war also ohne Zweifel identisch mit dem von mir früher untersuchten. Berechnet man aus den Mittelwerthen der drei Analysen eine Formel, um die stattgefundene Veränderung übersehen zu können, so lässt sich

C 40 = 55,5
H 24 = 5,5
O 21 = 38,8

annehmen, welche zeigt, dass 2 Atome Meletin 7 At. Wasserstoff und 3 At. Wasser aufgenommen haben.

Indessen kann in die Verbindung noch mehr Wasserstoff eingehen, ohne dass die wesentlichen Eigenschaften des Körpers auffallend verändert würden. Denn ich habe in anderen Versuchen Producte erhalten, die

	1.	2.
C	63,1	64,5
H	7,4	8,2
O	29,5	27,3

enthielten. Nach 1. kann man die Formel

C 20 = 63,2
H 14 = 7,2
O 7 = 29,6

berechnen, welche erkennen lässt, dass zu 1 At. Meletin nicht blos 5 At. Wasserstoff hinzugetreten, sondern auch noch 2 At. Sauerstoff hinweggenommen worden sind.

Dass aber das Paracarthamin durch den Sauerstoff der Luft veränderlich ist, beweisen mir die Analysen von diesem Körper, den ich durch Abdampfen einer Lösung erhalten hatte, die längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war:

1) Wurde durch salzsaurem Alkohol hochorange gefärbt, löste sich aber beim Kochen mit gelber Farbe. Durch Kalilösung wurde es nicht mehr grün gefärbt. Ich erhielt bei der Analyse:

C 50,248, H 5,117, O 44,635.

2) Löste sich in salzsaurem Alkohol mit braunrother Farbe und wurde durch Alkali noch grün, nicht aber durch Bleiessig.

Die Analyse ergab:

C 57,246, H 4,290 und O 38,364.

Die Formel für

	1.	und	2.
C	20 = 50,0		20 = 57,4
H	12 = 5,0		9 = 4,3
O	13 = 44,0		10 = 38,3

h. die beiden Körper unterscheiden sich nur durch den 'assergehalt und enthalten noch 1 Atom Wasserstoff mehr s das Meletin.

Diese Zusammensetzung liesse sich allerdings auch iter der Annahme erklären, dass das Meletin noch nicht llständig in Paracarthamin verwandelt gewesen sei. Ich aube aber diese Annahme nicht machen zu dürfen, weil h in anderen Fällen von unvollkommener Hydrogenisirung ı Stande war durch Wasser unvollständig verändertes eletin abzuscheiden, was mir bei den angeführten Verchen nicht gelang.

ber das Morin und einige andere im Gelbholz enthaltene Stoffe.

Dass das Morin zur Meletingruppe gehöre, habe ich, ıch dessen Zusammensetzung, schon früher vermuthet. nterdessen hat Hlasiwetz gefunden, dass dasselbe ırch Natriumamalgam in alkalischer Lösung dieselben roducte liefere, wie Meletin, und ich habe mich überzeugt, ıss es durch dasselbe Reagens in saurer Lösung gerade wie Meletin in Paracarthamin übergeführt wird. Es heint mir hiernach nun nicht mehr zweifelhaft, dass dasIbe als ein wasserreicheres Meletin zu betrachten ist. ur weiteren Bestätigung dessen können auch noch die lgenden, wenn auch noch nicht abgeschlossenen Beobhtungen dienen, welche ich über einige im Gelbholze thaltene Stoffe gemacht habe.

Ich zog Gelbholz mit destillirtem Wasser bei gewöhnher Temperatur aus und erhielt so einen bräunlichgelb färbten Auszug. Diesen versetzte ich mit einer geringen enge von Bleizuckerlösung. Der Niederschlag von hmutziggelber Farbe wurde auf Zusatz von freier Essigure zur Flüssigkeit nach und nach braun. Den braunen r der Hand nicht weiter berücksichtigten Niederschlag

filtrirte ich ab und fügte dem nun rein gelbem, sauren Filtrate Bleiessig in geringer Menge zu. Hierdurch erhielt ich einen schönen grünen Niederschlag, der durch Säuren roth wurde, also die Eigenschaften des Paracarthamins zeigte.

0,1755 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten PbO 0,0445, CO_2 0,2305, HO 0,057.

Diess beträgt für 100 Theile:

		in der organ. Substanz.
C	42,7	57,2
H	4,7	6,3
O	27,3	36,5
PbO	25,3	—

H : O = 1 : 6

Diese Zusammensetzung zeigt nur einen etwas grösseren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt als der des Paracarthamins und Carthamins ist.

Dem von dem grünen Niederschlage erhaltenen schön gelb gefärbten Filtrate setzte ich grössere Mengen von Bleiessig zu und erhielt nun einen rein gelben Niederschlag der beim Auswaschen sich oberflächlich grün färbte.

1) 0,333 bei 100° getrocknet und im Sauerstoffstrome verbrannt ergaben:

0,227 Bleioxyd, 0,239 Kohlensäure und 0,0395 Wasser.

2) 0,300. 0,200 Bleioxyd, 0,211 Kohlensäure und 0,0395 Wasser.

100 Theile enthielten sonach von

	1.	2.
Bleioxyd	68,1	66,6
Kohlenstoff	19,1	19,0
Wasserstoff	1,3	1,4
Sauerstoff	11,0	13,0

Diese Analysen deuten wie auch die Veränderung der Farbe darauf hin, dass der Niederschlag an der Luft verändert wird und ungleichförmig verändert war. Wasserstoff und Sauerstoff stehen aber in einem solchen Verhältnisse, dass es wohl erlaubt ist, anzunehmen, dieser Körper gehöre zur Melingruppe.

Das letzte, durch Abfiltriren des gelben Niederschlags erhaltene Filtrat war farblos und lieferte auf Zusatz von Aetzammoniak einen weissen Niederschlag. Beim Auswaschen und Trocknen färbte sich dieser etwas gelblich. Durch Schwefelwasserstoff-Weingeist zersetzt erhielt ich nach Verdunsten des Weingeistes einen bräunlichen Rückstand, der bis auf Weniges in Aether löslich war. Die ätherische Lösung lieferte deutliche, dendritisch-gruppirte Krystalle, die augenscheinlich farblos, durch einen braunen amorphen Körper verunreinigt waren. Der Geschmack dieser Krystalle war stark süss mit einem bitterlichen Beigeschmack, und da sie in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, ihre Lösung aber durch Bleiessig gefällt wird, so nehme ich an, dass sie nichts Anderes als Phloroglucin sein werden.

Eine ausführlichere Beschreibung werde ich jedoch erst dann bringen können, wenn es mir gelungen ist, hinreichende Mengen reinen Materials darzustellen und zu untersuchen.

Vorläufig glaube ich, dass diese Beobachtungen weiter fortgesetzt zu interessanten Aufschlüssen führen können. Denn es liegt nahe, anzunehmen, dass die Substanz des gelben Bleiniederschlags eine besondere Art von Melin, die Grundsubstanz ist, welche, wahrscheinlich durch ein Ferment gespalten, einerseits das Morin, andererseits Phloroglucin und den wasserstoffreicheren Paracarthamin ähnlichen Stoff liefert.

Ueber die rothen und blauen Blüthenfarbstoffe.

Eine grosse Anzahl rother Blüthen, welche ich untersucht habe, ebenso der rothe Fleck in der Blüthe von *Aesculus hippocastanum* und die rothe Blüthe von *Aesculus Pavia* werden durch weingeistige Natronlösung grün gefärbt.

In den beiden letzten Fällen scheint es mir kaum zweifelhaft, dass die rothe Farbe von der Gegenwart des Paracarthamins herrührt. Denn das Vorkommen des Melins in der Rosskastanienblüthe ist von Rochleder nachgewiesen und bei der Blüthe von *Aesculus Pavia* kann man das Entstehen des rothen Farbstoffs aus dem gelben deut-

lich verfolgen. Diese Blüthe ist nämlich, wenn sie aus der Knospe hervorbricht, gelb, und wird nach und nach erst roth.

In den meisten rothen Blüthen, welche ich geprüft habe, scheint aber der rothe Farbstoff Paracarthamin zu sein. Obgleich sie nämlich durch alkalische Flüssigkeit grün gefärbt werden, so verhalten sie sich doch gegen essigsaure Thonerde, essigsaure Magnesia und essigsaures Manganoxydul verschieden von Paracarthamin. Sie werden dadurch blau, während letzteres auch dadurch grün wird.

Der rothe Farbstoff dieser Blüthen scheint jedoch derselbe Körper zu sein, welcher sich auch in den blauen befindet. Die von mir untersuchten blauen Blüthen, insbesondere die von *Hyacinthus botryoides* und von *Centaurea Cyanus* werden durch salzsauren Alkohol roth und die rothe Farbe geht durch Alkalien in Grün, durch essigsaure Thonerde sowie die beiden anderen genannten essigsauren Salze, ja selbst durch kohlensaure Magnesia und dreibasisch phosphorsauren Kalk in Blau über. Mit einem Worte, das Grün entsteht durch starke, das Blau durch schwache Basen. Man kann sogar Uebergänge von Roth zu Blau, als Violett und Malvenfarbe hervorrufen durch unvollständige Sättigung mit den genannten Basen. Ich schliesse daraus, dass der blaue Farbstoff nichts Anderes ist, als die salzartige Verbindung des rothen und zwar mit Rücksicht auf die grossen Mengen von Kalk, welche ich in der Asche der *Flores Cyani* gefunden habe, als die Kalkverbindung.

Bemerkenswerth erscheint es, dass in dieser Asche grosse Mengen von Phosphorsäure enthalten sind und in den Blüthen ein Körper vorhanden ist, der in seinen Eigenschaften mit dem Pectin übereinstimmt.

Ich habe versucht, den Farbstoff theils an Bleioxyd theils an Thonerde gebunden zu untersuchen. Die analytischen Resultate weichen aber von einander so sehr ab, dass es überflüssig wäre, sie hier anzuführen. Ich hoffe indessen, dass es mir durch fortgesetzte Versuche gelingen wird, die Zusammensetzung desselben festzustellen.

LXVII.
Notizen.

1) Erkennung des Pikrotoxins.

Unter den bisher bekannten Reactionen des Pikrotoxins keine, welche diesen Stoff leicht erkenntlich machte. W. Langley hat ein Erkennungsmerkmal aufgefunden, lches noch $\frac{1}{5000}$ Grm. auffinden lassen soll. (Sill. Am. rn. (2) XXXIV, No. 100, p. 109).

Wenn man trocknes Pikrotoxin mit etwa dem 3fachen lpeter verreibt, mit Schwefelsäure durchfeuchtet und hierf mit sehr starker Natronlauge im Ueberschuss übergiesst, färbt sich die Masse ziegelroth und auch das was in sung geht. Die Farbe ist jedoch nicht dauernd, sondern rschwindet allmählich. Der Verf. meint, dass dieselbe r von einer höchst geringen Beimischung eines stickstoffltigen Körpers veranlasst werde, der freilich jedem auf wöhnliche Art dargestellten Pikrotoxin anhafte, indessen ch durch wiederholtes Lösen in Kali und Wiederausfällen t Säure beseitigt werden könne. Ein so behandeltes Pitoxin giebt die genannte Reaction nicht mehr, besitzt er alle Eigenschaften des Pikrotoxin.

Wenn das Pikrotoxin ein verfälschender Gemengtheil ı Bier oder dergleichen ist, so lässt es sich am leichtesten raus gewinnen, wenn die Lösung angesäuert und mit ther geschüttelt wird. Das Pikrotoxin geht in den Aether, hrend das etwa auch vorhandene Strychnin in der Lösung ibt. Umgekehrt wird eine alkalische Lösung, die beide terstoffe enthält, mit Aether geschüttelt, so löst sich das ychnin und das Pikrotoxin bleibt, anscheinend an Kali unden, in der wässerigen Lösung.

Es ist am zweckmässigsten, das in einer vergifteten schung zu suchende Pikrotoxin aus der angesäuerten Lösg mit Aether auszuziehen, den Aether zu verdunsten und einer Uhrschale die obige Probe zu machen.

2) Trennung des Strychnins vom Morphin.

Seit einiger Zeit haben englische Chemiker mancherlei Mittheilungen über die Erkennung des Strychnins neben Morphin gemacht, weil bekanntlich die negativen Resultate der Experten in dem Palmer'schen Vergiftungsprocess auf Rechnung des gleichzeitig muthmasslich in der Leiche anwesenden Morphiums gesetzt wurden.

In der That maskirt eine etwas grössere Quantität Morphin die Reaction des Strychnins auf Kalibichromat und Schwefelsäure, wenn auch R. P. Thomas (*Chem. News No.* 133, *V*, *p.* 342) das Gegentheil behauptet. Es ist von demselben Chemiker später (*Ibid. No.* 134, *V. p.* 352) um sich gegen Irrthum zu schützen, vorgeschlagen, eine Trennung der beiden Alkaloide theils durch Kalilauge, welche Morphium löst, Strychnin nicht, theils durch Chloroform, welches Strychnin löst, Morphium dagegen nicht, zu bewerkstelligen. Aber da diese Lösungsmittel nicht absolut scharf wirken, so scheint die von E. D. Rodgers (*Chem. News No.* 135, *VI*, *p.* 15) vorgeschlagene Scheidungsmethode mittelst Benzins am zuverlässigsten. Darin soll sich Strychnin sehr leicht, Morphin aber gar nicht lösen.

Die Streitfrage über die Anwendbarkeit des Nitroprussidnatriums als feines Reagens für Strychnin, welche mehrfach zwischen Horsley und Rodgers ventilirt worden, scheint noch nicht zu Ende geführt. Horsley behauptet ebenso hartnäckig die Vortrefflichkeit jenes Reagens, als Rodgers sie absolut läugnet. Die jüngste Modification, welche Horsley empfiehlt, nämlich den durch Nitroprussidnatrium in Strychninlösungen hervorgebrachten gelblichen Niederschlag unter Zusatz von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure zu behandeln, da die Verbindung erst nach vorgängiger Oxydation die entscheidende Reaction mit Schwefelsäure gebe, scheint aber darauf hinzudeuten, dass in der That das Nitroprussidnatrium indifferent ist, denn bekanntlich entsteht die Reaction mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd auch allein. Schliesslich bekennt auch Horsley (*Chem. News No.* 138, *VI*, *p.* 56,), dass sein Nitroprussidnatrium eine ziemliche Quantität Ferridcyankalium enthalten habe

ıs bekanntlich die purpurfarbige Reaction ebenso wie Ka-
›ichromat hervorbringt. Er urgirt aber nichts destoweni-
:r die Nothwendigkeit des Nitroprussids für die Feinheit
:r Reaction, in so fern dadurch noch $\frac{1}{1000000}$ Grm. Stry-
ınin, durch Schwefelsäure und Braunstein aber nur $\frac{1}{10000}$,
ırch Kalibichromat nur $\frac{1}{5000}$ entdeckbar sei. Diess ist aber
ne durchaus individuelle Ansicht, denn **R o d g e r s** erinnert
ıran (*Ibid. No.* 139, *p.* 70), das mittelst Schwefelsäure und
ali-Bichromats von C h r i s t i s o n $\frac{1}{15000}$, von R e d w o o d
$\frac{1}{000}$, von d e V r y $\frac{1}{60000}$, von H e r a p a t h $\frac{1}{50000}$, von
›n k i n g und ihm selbst $\frac{1}{1000000}$ Grain Strychnin nachge-
esen wurde.

[Ich muss gestehen, dass ich H o r s l e y ' s Angaben
ırchaus nicht bestätigt gefunden habe. Es giebt Nitro-
ussidnatrium weder mit Strychninsalzlösungen einen Nie-
ırschlag, noch entsteht auch eine Reaction wenn eine solche
ösung, die beide Salze enthält, zur Trockne gedampft und
it Schwefelsäure behandelt wird W.].

---

3) Ueber das Triäthylamin.

Ueber diese Base hat C. L e a (S i l l i m. Am. Journ.
) XXXIV, No. 100, p. 66) weitere Versuche angestellt,
e wir auszüglich mittheilen.

Der Weg der Darstellung ist zunächst derselbe, den
:r Verf. früher einschlug (s. dies. Journ. LXXXVI, 176)
ıd weicht nur darin von letzterem ab, dass nicht sofort
ıs dem Product von der einmaligen Einwirkung des Sal-
:teräthers und Ammoniaks die Basen abgeschieden und
ın einander getrennt wurden, sondern dass vielmehr erst
ne Anreicherung an Triäthylamin herbeigeführt und dar-
ıch erst die Scheidung bewerkstelligt wurde. Diese An-
icherung geschah in folgender Weise: Das Product von
:r ersten Einwirkung des Ammoniaks auf Salpeteräther
ttigte man mit Salpetersäure, dampfte ein und destillirte
e mit Alkohol übergossene teigige Masse nach Zusatz von
stem Aetznatron. Die Destillationsproducte fing man in
nem Gemisch von 3 *Vol.* Salpeteräther und 2 Vol. abso-

32*

lutem Weingeist auf, erhitzte dieses in zugeschmol
Röhren bis etwa 90° C. mehrere Stunden lang und ve
dann wie früher zur Abscheidung der Basen. Diese l
hen dann aus etwa ¾ Biäthylamin und ¼ Triäthylamin
sehr wenig Aethylamin. Ihre Trennung bewerkstelligt
leicht so: aus der mit Pikrinsäure neutralisirten Lö
trennt sich eine ölige schwere Schicht, welche aus pi
saurem Biäthylamin besteht, ab und die Pikrate des Ae
amins und Triäthylamins scheiden sich zuvor in ge
Nadeln aus. Letztere zersetzt man wieder und die f
Basen scheidet man in wässeriger Lösung von eina
durch Aether. Das Aethylamin wird nämlich von Ae
so wenig aufgenommen, dass letzteres nur Triäthylamin
zieht, und wenn man aus dem mit Aether geschütt
Wasser und aus der in Aether gelösten Base die Platin
pelsalze dargestellt, so entspricht das aus ersterem nur
Aethylamin (39,02 Platin) und das letztere nur dem
äthylamin (32,13 Platin).

Eigenschaften. Das Triäthylamin ist ölig, leichter
Wasser (?), riecht angenehmer aromatisch als Aethyla
und Biäthylamin, löst sich nicht reichlich in Wasser, re
cirt Gold aus seinen Salzen, verbindet sich aber mit Chr
säure unzerlegt. Es fällt folgende Salzlösungen

weiss

Zirkonerdesulfat
Beryllerdesulfat
Cadmiumsulfat
Zinkoxydsulfat
Magnesiasulfat
Bleizucker
Zinnchlorür
Cerchlorür
Ceroxyduloxydnitrat
} unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels,

Zinnchlorid
Alaun
} löslich im Ueberschuss

braun

Silbernitrat
Antimonchlorür
Eisenalaun
Manganoxydulsulfat

grün

(bläulich) Kobaltchlorür
(graulich) Chromalaun

blau

Kupfervitriol, unlöslich Fällungsmittel

gelb

(weisslich) Quecksilbernitrat, Molybdänchlorür
(bräunlich) Molybdänchlorid

ıld. Der Niederschlag wird schnell schwarz, in dünnen hichten bläulich grün, und löst sich in Salzsäure unter ɔscheidung von braunem Goldpulver. Es tritt also zuchst Reduction zu Oxydul ein und diese ist von Entckelung von Aldehyd begleitet.

Nicht gefällt werden Platinchlorür und Platinchlorid, ılladiumchlorür und Ruthensesquichlorür im Beginn, bald er scheidet sich aus letzterem ein schwarzer Niederschlag aus.

Die bezeichnendsten Reactionen sind die mit Gold und ıpfer, durch welche allein das Triäthylamin vom Ammoık, Aethylamin, Biäthylamin und Methylamin sich unterıeidet.

Das *salzsaure Triäthylamin* krystallisirt leicht in schönen ɛissen federartigen Blättchen, die völlig luftbeständig sind d an einer Kerzenflamme sich entzündend mit fast grünher Flamme verbrennen. Auf Platinblech erhitzt verhwinden sie ohne kohligen Rückstand.

Das *schwefelsaure Triäthylamin* ist ungemein leicht in kohol und Wasser löslich und verbrennt auf Platinblech t kaum leuchtender Flamme und gelbem Funkensprühen. ; ist schwer in undeutlichen Krystallen zu erhalten.

Das *salpetersaure Salz* scheint bei gewöhnlicher Tempetur nicht zu krystallisiren.

Ob das Sulfat isomorphe Doppelsalze mit Zinkoxydsul; u. s. w. giebt, ist unbestimmt.

---

4) Reines Aetznatron als Handelswaare.

Das Union-Alkali-Werk in St. Helens (Lancashire) fabɛirt jetzt nach Dr. Ph. Pauli (*Chem. News V, No.* 134 *p.* ı1) ein käufliches Aetznatron, welches sich durch seine 'osse Reinheit auszeichnet. Man bereitet es folgenderassen.

Einige Tonnen käufliches unreines Aetznatron, welches el Wasser, Thonerde und sonstige Unreinheiten enthält, erden in gusseisernen Kesseln geschmolzen, wobei das einɛmengte kohlensaure Natron und die meisten andern Salze ıf der Oberfläche schwimmen und als Schaum abgezogen

werden. Die geschmolzene Masse erhält man eine Nacht hindurch in Rothgluth und lässt sie dann abfliessen, worauf sie erkaltet eine harte brüchige Masse, reines Natronhydrat mit nur einer Spur kohlensauren Natrons bildet. Alle Thonerde, Eisenoxyd und Kalk sind davon entfernt und finden sich an den Wänden des Eisenkessels in blumenkohlähnlichen Krystallmassen, die aus Thonerdesilicat, Kalk, Chlornatrium und schwefelsaurem Natron bestehen.

Schmilzt man das reine Natronhydrat im Platintiegel mit reiner Thonerde, so schwimmt diese ungelöst darin, aber wenn die erkaltete Masse mit Wasser übergossen wird, löst sich die Thonerde völlig auf. Eisenoxyd bleibt ungelöst. Kalk löst sich in schmelzendem Natron reichlich, scheidet sich aber bei Zusatz von Wasser wieder vollständig aus.

---

5) Einwirkung der Salpetersäure auf phosphorsaure Magnesia.

Bekanntlich ist bei der Bestimmung der Magnesia oder Phosphorsäure das völlige Weissbrennen der pyrophosphorsauren Magnesia schwierig zu erreichen und man sucht diesen Uebelstand durch Salpetersäure abzuhelfen. D. Campbell warnt indessen vor dieser Aufbesserung (Phil. Mag. XXIV, No. 162, p. 380), weil er die Erfahrung gemacht habe, dass dabei sich etwas Magnesiasalz verflüchtige. Er giebt als Beleg für diese Annahme einige Versuche, in denen er pyrophosphorsaure Magnesia in Salpetersäure gelöst und in offener Schaale Temperaturen von 160° bis 290° C. ausgesetzt hatte und dabei Gewichtszunahmen von 8—1 p.C. beobachtete (was ganz in der Ordnung ist). Wurde die bei den verschiedenen Temperaturen bis zu constantem Gewicht gebrachte Masse plötzlich stark erhitzt, so trat ein Gewichtsverlust von 15 bis 9 p.C. ein, mehr als die reine pyrophosphorsaure Magnesia hätte erleiden müssen, wenn man sie als feuerbeständig betrachtet. Dabei stellte sich heraus, dass erst in Roth- oder Weissgluth die Salpetersäure völlig ausgetrieben werden konnte.

---

6) Bei Einwirkung von Schwefel auf gewisse organische Substanzen

erhält man nach Brion (*Compt. rend. t. LVI, p.* 876) geschwefelte Producte unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Zu den Versuchen wurde Schwefel mit gewöhnlichem Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol und krystallisirbarer Essigsäure gekocht, wobei bald eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff eintrat, wie die Reaction durch Bleilösung und die vollständige Absorption durch Kalilösung zeigte.

Die Bildung einer geringen Menge eines geschwefelten Products begünstigt die Auflösung des Schwefels und es entstehen beim Erkalten zahlreiche Krystallnadeln; die Reaction, anfangs wohl ein wenig rascher ist immer sehr langsam.

750 C.C. absoluter Alkohol 360 Stunden mit Schwefel gekocht gaben beim Destilliren nur sehr wenig Rückstand als das Thermometer 80° C. zeigte. Wasserfreies Schwefelnatrium zeigte kein viel günstigeres Resultat obwohl es eine reichlichere Entwickelung von Schwefelwasserstoff bewirkte. Aehnlich verhielten sich Amyl- und Methylalkohol, welche jedoch ein wenig leichter als gewöhnlicher Alkohol angegriffen werden.

Lässt man die Dämpfe der Flüssigkeit über Schwefel gehen der nahe bis zum Siedepunkt erhitzt ist, oder besser macht man den Versuch in geschlossenen Gefässen, so entstehen reichlichere Mengen geschwefelter Producte, deren Siedepunkt aber allmählich bis über 200° steigt und es entweichen trotz verlängerter Operation immer beträchtliche Mengen der Flüssigkeit, wesshalb es unmöglich war durch dieses Mittel bestimmte Verbindungen zu erhalten.

Mit den Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, Naphta, amerikanisches Steinöl, Terpentinöl erhält man durch einfaches Kochen eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Auch Naphtalin und Paraffin werden bei einer Temperatur, die unter ihrem Destillationspunkte liegt, von Schwefel angegriffen, das letztere ganz besonders energisch. Leider aber sind die entstehenden festen Producte, obwohl in vielen Mitteln löslich, nicht krystallisirbar. Terpentinöl giebt Producte, welche bei 360° noch nicht vollständig überdestilliren.



des Mangans auf gewisse Eigenschaften des]
forschen gesucht (*Compt. rend. t. LVI*, 828) un
Resultate gewonnen

1) dass der Phosphorgehalt des Eisens d
nicht entfernt wird

2) dass der Schwefel- und Siliciumgehalt
gleichzeitigem Affiniren (Feinen) bis auf ge
abgeschieden werden können.

Die vortheilhafte Einwirkung des Manga
Gusseisen, welches nachher zu Stahl verarbeit
ist längst bekannt, aber man hat noch nicht
welchen Gründen, obwohl mancherlei Conjec
aufgestellt sind. Der Verf. hat nun seine Ve
dermassen angestellt:

Es wurde Gusseisen mittelst recht rein
dargestellt, welches nur Spuren von Silicium
diesem Gusseisen wurden 3 Theile gemacht,
mit Phosphoreisen, der zweite mit Schwefelei
mit Kieseleisen umgeschmolzen. Jeden schm
her wieder für sich, dann mit Zusatz von Ma
lich mit Zusatz von Eisenoxyd allein und
nebst Mangan. Das zu den Versuchen dienen

	Zusammens. in 100 Th. Phosphor.	Mangan.
1) für sich umgeschmolzen	0,82	—
2) mit Mangan	0,80	4,58
1) nochmals umgeschmolzen	0,79	
2) „ „	0,78	3,74
1) zum dritten Mal geschmolzen	0,78	
2) „ „ „ „	0,76	1,62
3) das ursprüngliche Phosphoreisen mit 10 p.C. Eisenoxyd geschmolzen	0,76	
4) das ursprüngliche Phosphoreisen mit 10 p.C. Eisenoxyd und 6 p.C. Mangan geschmolzen	0,74	1,57

Das *schwefelhaltige* Eisen wurde auf dieselbe Weise wie das vorige behandelt. Es enthielt ursprünglich 1,15 p.C. Schwefel.

	Schwefel.	Mangan.
1) für sich umgeschmolzen	1,14	
2) mit 6 p.C. Mangan umgeschmolzen	1,15	3,92
1) zum 2. mal geschmolzen	1,05	
2) „ „ „	0,10	2,81
1) „ 3. „ „	0,96	
2) „ „ „	0,08	1,73
3) das ursprüngliche Gusstück mit 10 p.C. Eisenoxyd geschmolzen	1,08	
4) das ursprüngliche Gusstück mit 6 p.C. Mangan und 10 p.C. Eisenoxyd geschmolzen	0,07	1,22

Das *Siliciumeisen* von 0,99 p.C. Siliciumgehalt verhält sich so:

	Silicium.	Mangan.
1) für sich geschmolzen	0,88	
2) mit 6 p.C. Mangan geschmolzen	1,30	4,77
1) zum 2. mal geschmolzen	0,80	
2) „ „ „	1,66	2,98

	Silicium.	Ma
3) das ursprüngliche Siliciumeisen mit 10 p.C. Eisenoxyd geschmolzen	0,61	
4) das ursprüngliche Siliciumeisen mit 6 p.C. Mangan und 10 p.C. Eisenoxyd geschmolzen	0,37	
3) umgeschmolzen mit 10 p.C. Eisenoxyd	0,52	
4) „ „ „ „ „	0,18	

Die Zunahme an Silicium in No. 1 und 2 stammt aus dem Mangan, theils aus dem Tiegel, dessen Kiese durch Mangan leicht reducirt wird.

Die für das Eisen vortheilhafte Wirkung des Ma scheint sich nach dem Verf. auf zweifache Weise : klären.

1) entfernt das Mangan den schädlichen Schwefe Siliciumgehalt, namentlich wenn das Eisen gefeint wi

2) bindet es diejenige Kohle, welche als Graphi ausscheiden würde, chemisch und gestattet nachmal leichte Umwandlung des Eisens in Stahl. Wenn m einem graphitreichen Gusseisen eine hinreichende Mangan setzt, so erhält man ein weisses Gusstück, Kohlenstoffgehalt fast ganz chemisch gebunden ist.

Es genügt eine geringe Menge Mangan, um jen kung auszuüben und es ist im Gegentheil schädlich, der Stahl mehr als $\frac{5}{1000}$ dieses Metalls enthält, denn wird er hart und brüchig. Der angemessene Mangan des Stahls macht auch diejenigen Stahlsorten schwe die es vorher nicht waren.

Die Praxis der Schmiedemeister, gewöhnliches eisen und manganhaltiges mit einander zu affiniren, i her wohlbegründet und es würde vortheilhaft sein, die ganhaltigen Eisensteine so zu verhütten, dass die Guss einen möglichst grossen Mangangehalt bekommt.

8) Der Meteorstein von Chassigny,

welcher am 3. Oct. 1815 bei Chassigny nahe der Langres fiel und schon 1816 von Vauquelin unter

rde ist von A. Damour (*Compt. rend. t. LV, p.* 591) aber-
ls analysirt worden, und es hat sich dabei die von Da-
ur nach Vauquelin's Analyse vermuthete Aehnlichkeit
ischen diesem Meteoriten und dem Peridot bestätigt.

Der erwähnte Meteorit unterscheidet sich von anderen
rch seine strohgelbe Farbe, unter der Loupe sieht man
ss derselbe aus zahllosen rundlichen kleinen Körnern be-
ht die Glasglanz zeigen und in welche einzelne schwarze
rner eingewachsen sind. Er ritzt Glas schwierig in Folge
ner körnigen Beschaffenheit und zerfällt leicht bei schwa-
em Druck. Dichte 3,57. Er enthält weder Nickel, noch
tallisches Eisen und ist nicht magnetisch, dagegen wirkt
dünne schwarze Rinde, womit er überzogen ist auf den
gnet, ein Umstand der zeigt, dass bei der Entzündung
d oberflächlichen Schmelzung des Meteoriten das Eisen-
ydul in Oxyduloxyd übergegangen ist. Vor dem Löthrohr
milzt derselbe schwierig zu einer schwarzen magnetischen
hlacke und giebt mit Borax die Eisen-, mit Phosphorsalz
Kieselsäurereaction.

Salpetersäure löst denselben schon in der Kälte unter
rücklassung kleiner schwarzer Körner (chromhaltiges
sen) mit einigen grauen unangegriffenen Theilen die ganz
s Aussehen von Pyroxen haben. Der unlösliche Rück-
nd beträgt kaum 4 p.C., die Lösung erstarrt beim Ein-
mpfen zur Gallerte.

Der Verf. hat den Meteoriten nach H. Deville's Me-
de der Analyse von Silicaten analysirt und folgende
hlen gefunden:

		Sauerstoff.		Verhältn.	Vauquelin fand:
Kieselsäure	0,3530		0,1833	1	0,3390
Magnesia	0,3176	0,1248			0,3200
Eisenoxydul	0,2670	0,0593	0,1851	1	0,3100
Manganoxydul	0,0045	0,0010			—
Chromoxyd	0,0075				0,0200
Kali	0,0066				—
Chromhaltiges Eisen, Pyroxen	0,0377				—
	0,9939				0,9890

Diesen Werthen entspricht die Formel:

$$(\frac{1}{3}FeO, \frac{2}{3}MgO)_2SiO_2$$

i. die Zusammensetzung des unter dem Namen Hyalo-

siderit bekannten arsenhaltigen Epidots, der sich vom Olivin, welcher so häufig in Meteoriten vorkommt nur durch einen etwas grösseren Gehalt an Eisenoxydul unterscheidet, das bekanntlich isomorph mit Magnesia ist.

9) Doppelsalze von Quecksilberchlorid und Salmiak.

Als J. D. Holmes eine Lösung von Quecksilberchlorid, welche der Rückstand von der Bereitung des Chlorcyans war und darum etwas Cyanquecksilber enthielt, mit Salzsäure eindampfte, schied sich, nachdem eine ansehnliche Menge Sublimat auskrystallisirt war, ein Doppelsalz in röhrenförmigen Krystallen aus (Chem. News V, No. 134, p. 351). Dieses hatte die etwas ungewöhnliche Zusammensetzung $9.HgCl + NH_4Cl$. Durch Zusammenmischung von 25 Theilen Quecksilberchlorid und 1 Theil Salmiak liess sich dasselbe auch direct aus salzsaurer Lösung gewinnen. Die Krystalle gehören einem schiefrhombischen System an, haben 3,06 sp. Gew. und zersetzen sich mit Wasser, wenn dieses keine Salzsäure enthält. Durch Kali wird diese Lösung gelb gefällt, ohne selbst beim Kochen Ammoniak zu entwickeln und mit Platinchlorid giebt sie einen gelben Niederschlag.

Setzt man einen Ueberschuss von Salzsäure zu der Lösung dieses Doppelsalzes, so scheiden sich lange Nadeln aus, $3.HgCl + NH_4Cl + 4\dot{H}$, welche luftbeständig und sehr leicht in Wasser löslich sind.

Verdampft man die Lösung von 3 Aeq. Quecksilberchlorid und 1 Aeq. Salmiak, so wird sie beim Erkalten fast fest, aber die kleinen nadelförmigen Krystalle lösen sich bei der geringsten Temperaturerhöhung wieder auf. Sie bestehen bei 100° getrocknet aus $3.HgCl + NH_4Cl$ und ihr Wassergehalt schwankt zwischen 2,53 und 5,02 p.C.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

α
Ka

70

10

10

10

δ γ

10

10

10

10

10

10

10

Ka



[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1863.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

NEUNZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.
Chemische Mittheilungen.

Von

Adalbert Šafařík*).

(Ausz. a. d. Sitzungsber. d. K. Acad. d. W. zu Wien Bd. XLVII.)

1) Ueber einige Vanadinverbindungen.

Vanadinoxydul. Die Vanadinsäure geräth beim Erhitzen Wasserstoffgas noch weit unter Glühhitze in helles bei ge sichtbares Erglühen, verliert unter Wasserbildung zwei ittel ihres Sauerstoffgehaltes, und verwandelt sich in eine öse grauschwarze Masse, welcher Berzelius wegen er anscheinenden Indifferenz gegen Säuren den Namen nadinsuboxyd gab.

Ich habe diesen Körper öfter dargestellt, da er beim aitzen in Chlorgas mit grösster Leichtigkeit (schon über er kleinen Weingeistlampe) in reines überdestillirendes nadintrichlorid und übrigbleibende Vanadsäure zerfällt. ımal verwendete ich nicht ganz reine Vanadsäure, und suchte die Spuren fremder Oxyde aus dem fertigen Präate durch Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure

*) Die folgenden Thatsachen sind im Laboratorio von Prof. chleder in Prag gewonnen.

Die Atomgewichte, die den Formeln zum Grunde liegen, sind gende:

O = 16 S = 32 Se = 80 Te = 128
C = 12 Si = 28 Ti = 48
Ba = 137 Cr = 53 Mn = 55 Pb = 207.



und reine rothe Färbung zu zeigen pflegten
stehend zwischen jener von Goldglas und Ku
Diese Färbung konnte nur von Vanadin her
cher Verbindungsstufe bliebe gänzlich zwe
nicht eine andere Beobachtung einen Finger
der Reduction von Vanadintrichlorid durch
Glühhitze beobachtete ich nämlich ausser me
nad und weissen fettglänzenden Krystallen,
zu einer blauen Flüssigkeit zergingen, daher
freies Bichlorid VCl_2 waren, noch braunroth
Krystallschuppen, täuschend ähnlich der unt
Rubellan bekannten Glimmervarietät. Diese
flossen an der Luft zu einem schwarzgrüne
derselben Farbe und Reaction wie die Lösun
oxyduls in Salzsäure. Die Menge derselb
zu klein zur Analyse, trotzdem ich mit nicht
Mengen Vanadinchlorid operirte. Ich schli
Angeführten, dass jene Schuppen wasserfreie
rür VCl waren, und dass ihm analog das Va
(Vanadinsuboxyd von Berzelius) eine Salz
wasserfreie Salze roth, die wässerigen dunkel
Bildung der beiden niedrigeren Chloride, bei
Gemenges von Vanadintrichloriddampf mit

Vanadinsäure. Ich habe in einer früheren Notiz*) her-
·gehoben, dass die specifischen Volumen der Vanadinver-
ıdungen von denen der analogen Molybdän- und Scheel-
·bindungen abweichen, und sich an jene der Arsen- und
timonverbindungen anschliessen. Später fand ich diess
. noch mehreren Verbindungen bestätigt, und um eine
itere Bestätigung dieses Verhaltens zu erlangen, unter-
hm ich auch, die specifische Wärme der Vanadsäure zu
stimmen. In der That schliesst sich auch diese an die
ecifischen Wärmen der Arsengruppe und nicht an jene
r Molybdängruppe an. Nichtsdestoweniger sind die Spe-
lationen, die ich damals an dieses Verhalten knüpfte, ver-
hlt, und die Triatomicität so wie die Stellung des Vana-
ns in der Bor-Molybdän-Scheelgruppe wird durch obiges
erhalten so wenig alterirt, als etwa die Gleichheit von
ystallform und specifischem Volum bei den heterogensten
irpern, z. B. dem dreiatomigen Bor und dem vieratomigen
ın, einen Grund abgeben kann, diese gegen alle sonstigen
alogien in *eine* Gruppe zu stellen. Ohnediess hat ja seit-
n A. E. Nordenskjöld die Krystallform der Vana-
säure übereinstimmend mit jener der Molybdänsäure
unden.

Bei den relativ kleinen Substanzmengen und den man-
haften Instrumentalmitteln, die mir zu Gebote standen,
sste ich, um zuverlässige Resultate zu erlangen, suchen
glichst grosse Differenzen der Ablesungen zu bekommen,
d der Controle halber einige bereits genau bestimmte
bstanzen mitbeobachten. Ersteres erreichte ich durch
wendung von Terpentinöl statt Wasser (Jodäthyl würde
ch besser dem Zwecke entsprechen) und durch Erhitzung
f 150—170°, letzteres durch Mitbeobachtung von Molyb-
nsäure und arseniger Säure, für welche beide die genauen
stimmungen von Regnault vorliegen.

Ein kupfernes cylindrisches Luftbad wurde auf der
ossen Spirituslampe erhitzt; im Centrum desselben befand
ch das Thermometergefäss, und knapp daran ein leichtes
rahtkörbchen an einem haarfeinen Draht: der Deckel

*) Dies. Journ. LXXVI, 142.



pentinöl gesenkt und unter Auf- und Abbewe[g
das Maximum der Temperatur notirt.

Die Rechnungselemente sind folgende:

Specifische Wärme des Glases
„ „ „ Quecksilbers
„ „ „ Terpentinöls
Gewicht des angewandten „
„ der eingetauchten Glasmassen
Dasselbe reducirt auf Terpentinöl
Gewicht der eingetauchten Quecksilbermenge
Dasselbe reducirt auf Terpentinöl
Summe der zu erwärmenden Theile (reducirt
auf Terpentinöl)

Anstatt die Correction wegen Wärmeve[
pentinöles an die Luft (während der Mischu[
sung) zu bestimmen, berechnete ich die spe[
men ohne Rücksicht darauf, und verglich [
Zahlen für Molybdänsäure und arsenige Sä[
Regnault's; sie zeigten sich sämmtlich [
bestimmte nun für jedes Resultat den Correc[
dem man dasselbe multipliciren muss, um di[
schen Zahlen zu erhalten, und applicirte da[
Correctionen an die Zahlen für Vanadinsäure

	s		T	t'	t	C	Correct.
ıadsäure	5,5	Gr.	147°	33,4°	30,5	0,1936	—
			149	34,4	31,5	0,1918	—
			169	35,3	31,7	0,2049	—
			165	35,9	32,5	0,2002	—
lybdänsäure	7,7	„	172	34,8	30,7	0,1635	0,8100
			159	35,9	32,5	0,1504	0,8800
enige Säure	9,8	„	149	29,6	25,1	0,1638	0,7803
			174	33,1	28,0	0,1570	0,8141
rbchen	1,45	„	152	35,15	35,0	K=0,1218	Mittel=0,1425
			151	34,6	34,4	K=0,1631	

Aus obigen Zahlen folgt im Mittel:

rrection $=$ 0,8211

für V_2O_3 $=$ 0,1976 corrigirt 0,1622

„ Mo_2O_3 $=$ 0,1569 „ 0,1292 Regnault 0,1324

„ As_2O_3 $=$ 0,1604 „ 0,1317 „ 0,1278

Leitet man hieraus durch Multiplication mit den betref-ıden Atomgewichten die specifische Wärme des Atoms ab, erhält man folgendes Tableau:

Atomwärme von As_2O_3 = 25,3 Regnault.
Sb_2O_3 = 26,0 „
Bi_2O_3 = 28,1 „
V_2O_3 = 30,0 Šafařík.
B_2O_3 = 16,6 Regnault.
Mo_2O_3 = 18,5 „
W_2O_3 = 18,5 „

Die Zahl für Vanadinsäure ist immer noch etwas zu ꞉h und mit den übrigen nicht strenge vergleichbar, da für (im Mittel) 158° gilt, während die Regnault'schen 100° bestimmt sind, und das Steigen der specifischen ırme mit der Temperatur selbst in meinen wenigen Zah-schon auffällt, indem den höheren Temperaturen durch-höhere Werthe von C entsprechen. Zu bemerken ist h, dass Vanadinsäure und Molybdänsäure als geschmolzene stallinische Scheiben von geringer Dicke, die (porcellan-ge) arsenige Säure als nahezu kubischer Klumpen ver-ıdet wurden.

Vanadinsulfid. Molybdän und Scheel besitzen sowohl ι betreffenden Säuren analoge Trisulfide, die aus den ıungen der Sulfomolybdate und Sulfoscheelate durch



Zusatz von stärkeren Säuren
Niederschläge gefällt werden,
Glühen der Säuren in Schwe
dunkelblauschwarz halb metall
den dieselben Verhältnisse Stat
beobachtet wurde; nur kann
liche Vanadinbioxydsalze exist
durch Zusatz von Ammoniums
Säure erhalten werden. Ich k
purrothe Färbung erhalten, w
(allerdings, wie er selbst sagt,
freiem Oxydsalz und frischem

Beim Erhitzen in Schwef
dinsäure heftig, liefert Wasser
wandelt sich in blauschwarzes
halbmetallisches Schwefelvanad
der Luft so wie durch concent
Vanadsäure wird. Im Mittel
sich die Dichte dieses Körpers
folgt für V_2S_2 das specifische
zu sehr abweichend von jener
siehe weiter unten) aber mit de
dass die gefundene Zahl *kleiner*
(D = 3,56 sp. V. = 52,0), wäh
fiden, welche dreiatomigen M
Umgekehrte stattfindet. Beden
säure durch Wasserstoff zu Ox
sich des Verdachtes nicht erw
Reduction bis zu Monosulfid g
zelius ausdrücklich angiebt,
Glühen in Schwefelwasserstoffg
also Wasserstoff frei werden m
lich ist, werde ich das zu ol
wendete Präparat der Analyse

Vanadinbromid. In meiner
an, durch Erhitzen von Vana
von Vanadsäure durch Natrium
in langen grünbraunen metallis
fliesslichen Nadeln erhalten zu

verwendete präsumtive Vanadinpulver zum grossen Theile unangegriffen blieb, so war es wahrscheinlich nur Oxydul gewesen. Als nun wiederholt grössere Mengen Vanadoxydul, mit Kohle gemengt, im Bromdampf geglüht wurden, erhielt ich ein theils lockeres pulveriges, theils festes rindenartiges dunkelbraunes krystallinisches Sublimat, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht, schwach raucht und zu einem anfangs braunen, später dunkelblauen Liquidum zerfliesst. Es ist schwer flüchtig, und sobald es nur im Geringsten feucht geworden, lässt es sich nicht mehr umsublimiren, sondern liefert beim Erhitzen eine geringe Menge klares Destillat, das abgekühlt zu meergrünen Krystallkrusten erstarrt.

Zur Analyse wurde das Product in einer Reihe leicht abzuschmelzender Röhren aufgefangen. Sein Dampf ist bräunlichgelb.

0,192 Grm. gaben 0,310 Bromsilber = 68,7 p.C. Brom.
0,191 „ „ 0,303 „ = 67,5 „ „
0,750 „ „ 1,051 „ = 67,6 „ „

Die Vanadinbestimmungen blieben unvollendet, indem die versuchte Fällung durch Baryum- und Bleisalze überbasische Verbindungen lieferte, deren Analyse durch andere Arbeiten verhindert wurde. — Obige Zahlen passen aber ganz gut zu der Verbindung $V_2Br_4O = \left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}Br_2\\V\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}Br_2\\V\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O$ oder $\left.\begin{matrix}VBr_2\\VBr_2\end{matrix}\right\}O$ welche 67,7 p.C. Brom fordert.

Die obenerwähnten Krystallnadeln dürften identisch mit dem analysirten Körper sein. Durch die Auffindung eines Oxybromides wird die Zahl der Analogien von Vanad mit Scheel und Molybdän vermehrt und die Existenz eines Oxychlorides wahrscheinlich gemacht. Zwar ist noch keines bekannt, aber auch sind noch nicht alle Wege versucht. So liefert z. B. Vanadinsäure in Chlorwasserstoffgas erhitzt, ein flüchtiges klebrig dickes dunkelrothes Liquidum, welches analog der Debray'schen Verbindung $Mo_2O_3, 2.HCl$ nichts anderes als $V_2O_3, 2.HCl = \left.\begin{matrix}V_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\Cl_2\end{matrix}$ sein dürfte, aber auch

V_2Cl_4O sein könnte; denn $V_2O_2 + 4.HCl$ kann sich umsetzen zu V_2Cl_4O und $2.H_2O$. Sonderbarerweise scheint Vanadoxydul in Chlorwasserstoff ganz dasselbe Product zu liefern.

Auch Scheelsäure in Chlorwasserstoff erhitzt, verflüchtigt sich mit grösster Leichtigkeit (in Glasröhren) und bildet ein Sublimat von blassgelben sternförmig vereinigten Nadeln. Auch für sich allein ist Scheelsäure (wiewohl viel schwerer) flüchtig; auf Kohle der Knallgasflamme ausgesetzt, verfliegt sie augenblicklich. Breitet man dagegen auf dem Boden eines geräumigen bedeckten Platintiegels eine dünne Schicht pulveriger Scheelsäure aus, und richtet nun auf den Tiegel 10—20 Minuten lang die Flamme eines Gasgebläses, so findet man hernach die Scheelsäure zu einer dünnen zusammenhängenden Kruste zusammengeschrumpft und beim näheren Besehen durchaus mit kleinen klaren demantglänzenden weingelben Krystallen besetzt, welche offenbar durch Sublimation entstanden. An den Tiegelwänden setzt sich nichts an.

Verarbeitung von vanadinhaltigen Rückständen. Beim Arbeiten mit Vanadin hat man gewöhnlich nicht viel Material zur Disposition, und muss daher die Rückstände von Zeit zu Zeit aufarbeiten. Die gewöhnliche Methode, durch Fällung mit Salmiak, ist nur auf Vanad*säure* anwendbar, und hat ausserdem das Unangenehme, dass die Fällung doch nicht vollständig ist, man daher doch von Zeit zu Zeit die voluminösen salmiakhaltigen Mutterlaugen aufarbeiten muss. Ich finde es nach mehrfacher Erfahrung am besten auf folgende Weise zu operiren.

Man dampfe alle Flüssigkeiten zur Trockne ein, menge den zerriebenen festen Rückstand innig mit der 3—4fachen Menge Salmiak, und erhitze auf einer dünnen mit Thondeckel bedeckten Porcellanschale bis zum Verdampfen des Salmiaks. Der Rückstand wird auf Schwefelsäure geprüft: enthält er viel davon, so wiederholt man die Procedur, wo nicht, so löse man ihn in Wasser und filtrire. Der Filtrirrückstand enthält immer Stickstoffvanadin; die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und durch überschüssig zugesetzte Lösung von Chlorbaryum oder sal-

petersaurem Blei gefällt. Hiebei entstehen unlösliche überbasische Vanadate von Baryum oder Blei. Ein solcher Baryumniederschlag enthielt 3—4 Atome Ba auf 1 Atom V. Die gesammelten und gewaschenen Niederschläge werden mit starker Salzsäure bis zur Lösung erhitzt und längere Zeit bei 100° erhalten. Hierauf verdünnt man (bei Baryum) mit viel Wasser, setzt etwas mehr Schwefelsäure hinzu, als zur Fällung des Baryums erforderlich, filtrirt nach längerem Stehen ab, dampft die Flüssigkeit (zuletzt in Platin) zur Trockne ein und schmilzt. Bei Bleiniederschlag versetze man die Lösung in rauchender Salzsäure mit ihrem mehrfachen Volum starken Alkohol, lasse an einem kühlen Orte stehen, bis alles Chlorblei auskrystallisirt, dampfe die grüne Flüssigkeit ein und schmelze. Der Rückstand ist in beiden Fällen unreine Vanadinsäure, die man dann leicht weiter reinigen kann.

II. Zur Geschichte des Chroms.

Chromsäure. Zur Bestimmung des specifischen Volums brauchte ich Chromsäure in möglichst reinem, trockenen und compacten Zustande. Da die nach Fritzsche's Methode bereiteten Krystalle auch nach langem Trocknen immer noch zusammenballen und an der Luft rasch nass werden, versuchte ich sie zu schmelzen und erreichte nach einem Versuche das gewünschte Ziel auf folgende Weise. Man lässt den mit Schwefelsäure durchtränkten Krystallbrei auf einem Ziegelsteine nur oberflächlich abtrocknen und bedeckt den Boden eines flachen Platinschälchens (am besten einen Tiegeldeckel) gleichmässig und dünn (3—4 Millim. hoch) mit der lockeren klumpigen Masse. Mit einer Tiegelzange oder auf einem passenden Halter bewegt man nun das Schälchen rasch und gleichmässig über der Flamme einer kleinen Spirituslampe hin und her: schon nach wenigen Minuten sieht man am Rande Schmelzung eintreten und dicken Schwefelsäuredampf aufsteigen. Man fährt vorsichtig fort, bis alles geschmolzen ist, und hat nun einen grossen convexen Tropfen einer zähflüssigen schweren halbmetallisch

glänzenden tief schwarzrothen Masse (geschmolzene Chromsäure), umgeben aber unbenetzt von einer wässerigen braungelben Flüssigkeit (Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali und Chromsäure). Bei zu starkem Erhitzen wird letztere schön grün, aber dann wirft auch die Chromsäure in Folge beginnender Zersetzung reichliche Blasen und ist nicht mehr rein. Lässt man nun langsam abkühlen, so erstarrt der mittlere Tropfen viel eher als die umgebende Flüssigkeit und lässt sich, da er von ihr nicht benetzt wird, fast rein herausziehen. Etwa anhängende Unreinigkeiten kann man leicht abkratzen. Man erhält durch Wiederholung des Processes leicht in einer Stunde mehrere Decagrammen reine geschmolzene Chromsäure. Diese bildet dunkelkorallenrothe harte spröde, schwer zu zertheilende Massen, von leichtbläulichem, schwach halbmetallischen Oberflächenschiller, krystallinischem Aussehen und eben solcher Structur. Beim Zerschlagen findet man im Innern Höhlungen mit kleinen glänzenden Krystallen, deren Form vielleicht bestimmbar wäre. Das Pulver ist scharlachroth. An der Luft wird die Säure langsam feucht und zerfliesst endlich; in wasser- und alkoholfreiem Aether löst sie sich unverändert zu einer rothgelben Flüssigkeit, die beim Verdunsten mikroskopische Krystalle absetzt; auf Alkohol dagegen reagirt sie äusserst heftig. Reines über Natrium rectificirtes Steinöl äussert auch nach wochenlanger Berührung kaum eine Spur einer Einwirkung, dagegen entzündet sich käufliches sogenanntes Benzol bei Berührung mit der gepulverten Säure augenblicklich mit blendend weisser Flamme.

Bei dem Versuche, die nach obigem Verfahren dargestellte Säure umzuschmelzen, erhält man selten ein günstiges Resultat; sie verliert bei aller Vorsicht doch immer viel Sauerstoff, und erstarrt mit dunklerer Farbe und weniger Krystallisation. Offenbar vermittelt die durchtränkende Schwefelsäure eine gleichförmige Wärmevertheilung und bindet verdampfend den Wärmeüberschuss. Der Schmelzpunkt der Chromsäure liegt nahe unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure. Bemerkenswerth ist noch, dass man beim Schmelzen der Chromsäure einen röthlichen Rauch merkt, der an darüber gehaltenen kalten Körpern einen

leichten rothen Anflug absetzt. Es ist also die Chromsäure nahe oberhalb ihres Schmelzpunktes unzersetzt flüchtig.

Chromylchlorid. Das violette Chromchlorid übergeht beim Glühen in Wasserstoffgas (wie schon Moberg fand) mit grosser Leichtigkeit (über der Weingeistlampe und in Glasröhren) in graues metallisches Chrom.

Da das Chromylchlorid viel leichter darzustellen ist als das Chromchlorid (man kann aber so gut gelbes als rothes chromsaures Kali verwenden, und braucht es mit dem Kochsalze gar nicht zusammenzuschmelzen), so versuchte ich, ob nicht auch Chromylchlorid durch Wasserstoff zu Metall reducirbar wäre, fand aber, wie zu erwarten, das Gegentheil. Trockener Wasserstoff mit Chromylchloriddampf beladen und durch eine enge mässig glühende Glasröhre geleitet, setzt anfangs einen halbmetallisch glänzenden braunen Ring ab der bei längerem Glühen grün wird. Es bildet sich anfangs braunes Chrombioxyd ($CrO_2Cl_2 + H_2 = CrO_2$ und $2.HCl$), dieses aber zerfällt bekanntlich bei stärkerer Hitze in Chromoxyd und Sauerstoff.

Da das sogenannte chromsaure Chlorkalium von Péligot $KClCrO_3$ nach den älteren Anschauungen auch als chrom- und chlorchromsaures Kali betrachtet werden konnte, so war ich begierig zu sehen, ob es nicht durch Erhitzen (in Glasgefässen, über der Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners) in chromsaures Kali und Chromylchlorid zerfalle. Es schmilzt, wird dunkelbraun, scheidet Chromoxyd aus und entwickelt Chlorgas, aber kein Chromylchlorid oder doch nur Spuren davon. Die Constitution dieses Salzes ist offenbar ganz analog dem intermediären Schwefelsäurechlorid SO_2HCl von Williamson.

$$\text{Schwefelsäurechlorid}\left\{\begin{matrix} H \\ SO''_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}O, \qquad \text{Chromsalz}\left\{\begin{matrix} K \\ CrO_2'' \\ Cl \end{matrix}\right\}O.$$

Chromsulfid. Nach Wöhler erhält man durch Schmelzen von chromsaurem Kali mit Schwefelleber krystallisirtes Schwefelchrom in grünschwarzen Krystallblättchen. Da diese Verbindung auch während meines Aufenthaltes im Göttinger Laboratorium dargestellt wurde, wollte ich die Gelegenheit benützen, um ihre Dichte zu bestimmen, und

erhielt im Mittel aus zwei gut stimmenden Versuchen die Zahl 2,79, die indessen bei theoretischen Vergleichungen nicht recht passen wollte. Ich stellte desshalb später Chromsulfid nach Liebig durch Glühen von krystallisirtem Chromchlorid in Schwefelwasserstoffgas dar, und gewann allerdings die Ueberzeugung, dass beide Präparate verschieden sind. Das mit Schwefelleber bereitete bildet reinschwarze oder grünschwarze, mässig (nicht metallisch) glänzende, leicht zerreibliche Krystalle, verglimmt beim Glühen auf Platinblech zu graugrünem, zusammengebackenen alkalisch reagirenden Chromoxyd, und wird von kalter Salpetersäure lebhaft oxydirt; Dichte 2,79. Das aus Chromchlorid gewonnene bildet grauschwarze, lebhaft metallisch glänzend biegsame Blättchen, und wird von rauchender Salpetersäure in der Kälte gar nicht angegriffen. Dichte = 3,77. Geglüht wird es ohne Gestaltänderung zu schön grünem Chromoxyd; 0,127 Grm. Sulfid gaben 0,094 Oxyd = 51,0 p.C. Chrom: Theorie = 52,5 p.C. Zur Analyse des ersteren Präparates hatte ich seither noch keine Gelegenheit, doch ist es mir wahrscheinlich, dass es ein alkalisches Doppelsulfid ist.

III. Beiträge zur Kenntniss der specifischen Volumen fester Verbindungen.

Als eine der Hauptaufgaben der Mineralchemie in der nächsten Zeit muss es wohl betrachtet werden, die Grundsätze der Typenlehre, welche in der organischen Chemie eine so glückliche und folgenreiche Anwendung und Ausdehnung erfahren haben, auf die unorganischen Radicale zu übertragen. Hierzu gehört aber vor Allem die Bestimmung der wahren Molekulargrösse und die richtige Bestimmung der Atomicität. Eben so wenig als es möglich war zu den Glykolen und Glycerinen zu gelangen, so lange man das Aethylen CH oder C_2H_2 und das Glycerin $C_3H_4O_3$ schrieb (C = 6, O = 8), eben so wenig ist es möglich über das Wesen der Metallsäuren, Metallamine, Stickstoffmetalle u. s. w. richtige Vorstellungen zu haben, so lange nicht die chemischen Massen, die hiebei reagiren, richtig bestimmt sind. Die Bestimmung der Molekulargrösse aus der Dampfdichte wird,

welches auch die experimentalen Fortschritte der Zukunft sein mögen, für eine bedeutende, ja für die grösste Zahl unorganischer Radicale wohl immer unmöglich sein, und so bleibt nichts übrig, als nach Analogien das Unbekannte an das Bekannte anzureihen. Diese Analogien sind theils chemische, theils physikalische. Ohne die ersteren in ihrem Werthe herabzusetzen, darf man wohl sagen, dass sie für sich allein unzureichend sind: denn wären sie es nicht, so hätte man unmöglich so lange Silicium für dreiatromig und analog dem Bor halten können, hätte man unmöglich Zirkonium neben Aluminium, Thorium neben Cerium stellen können, während doch Silicium nach seiner Dampfdichte vieratomig und nach allen Verhältnissen homolog mit Kohlenstoff ist, Zirkonium dagegen nach der Dampfdichte (wie unvollkommen sind alle anderen Verhältnisse erforscht!) und Thorium nach Krystallform und specifischem Volum in die Nähe von Niob und Tantal gehören. Es bleiben also die physikalischen Analogien, vor allem Isomorphismus und specifisches Volumen, wichtige unentbehrliche Hülfsmittel und Controlen der chemischen Analogien.

Dass auch in ihnen Anomalien vorkommen, kann ebensowenig einen Grund zu ihrer Verwerfung abgeben, als die anomalen Dampfdichten für unbrauchbar zur Bestimmung der Molekulargrössen zu erklären. Leider findet man, trotz der zahlreichen genauen Bestimmungen von Herapath, Boullay, Karsten, Kopp, Bödeker u. A., wo man nur hinsieht, zahllose empfindliche Lücken, da zum grossen Theil die für die Vergleichung nöthigen Verbindungen erst darzustellen sind. Ich bin daher schon lange beschäftigt, mehrere hundert systematisch gewählte Verbindungen rein darzustellen, durch Analyse auf ihre Reinheit zu prüfen und ihre Dichte (wo möglich auch andere physikalische Constanten) zu bestimmen. Es ist diess natürlich eine Arbeit von Jahren. Ich gebe hier nur einige Zahlen, da ich für den Rest mehrere Constanten meiner Apparate nochmals verificiren muss, was mir jetzt und für lange unmöglich ist; eben so wenig konnte ich meiner Absicht gemäss alle Zahlen auf eine Normaltemperatur reduciren.

Die hier mitgetheilten Bestimmungen geschahen unter Wasser und mit fein geriebener Substanz in enghalsigen Kölbchen, die bis zu einer Marke angefüllt wurden; das Auskochen geschah im Vacuum. Bei späteren Bestimmungen wandte ich den bei 100—120° C. siedenden Theil des über Natrium rectificirten Steinöls an, welches die Bestimmungen ungemein erleichtert; das jetzt käufliche Benzol wird durch seine Unreinheit (namentlich den Kreosotgehalt) bald unerträglich widerlich. Beim Ziehen der Mittel nahm ich Rücksicht auf das Gewicht der Einzelresultate, und zwar setzte ich dieses gleich der verwendeten Substanzmenge. Es schien mir diess nothwendig, weil einerseits allerdings die Verwendung verschiedener Substanzmengen bei den verschiedenen Bestimmungen eine wichtige Controle gegen constante Fehler bietet, andererseits dagegen bei pulverförmigen Körpern die Unsicherheit der Resultate sehr mit der Kleinheit der verwendeten Masse wächst. Ferner gebe ich dem Endresultat nur zwei Decimalen, weil die dritte leerer Prunk ist, wo die Einzelzahlen schon in der ersten differiren.

Vanadoxydul, V_2O.

S	T	D	
S = 3,4 Grm.	T = 10°	D = 4,803	Mittel = 4,72 bei + 16°.
1,5	20	4,631	
2,9	20	4,666	

Durch Glühen von Vanadsäure in Wasserstoff bereitet. Nr. 1 mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen und gelinde geglüht.

Vanadsäure, V_2O_3.

S	T	D	
S = 2,7 Grm.	T = 21°	D = 3,472	Mittel = 3,56 bei + 20°.
1,4	20	3,510	
1,3	(20)	3,789	

Geschmolzen, schön krystallirt; zwei andere Wägungen erfordern noch zu bestimmende Correctionen.

Schwefelvanad, V_2S_2?

S	T	D	
S = 0,6 Grm.	T = 22°	D = 4,535	Mittel = 4,70 bei + 21°.
1,6	20	4,761	

Molybdänsäure, MO_2O_3.

S = 1,9 Grm. T = 22° D = 4,423 } Mittel = 4,39 bei + 21°.
1,9 20 4,370 }

Geschmolzen, schön krystallisirt; Resultat Nr. 1 nur das halbe Gewicht gegeben, weil ein kleiner Verlust stattfand.

Scheelbisulfid, W_2S_3.

S = 5,6 Grm. T = 22° D = 6,259 } Mittel = 6,26 bei + 20°.
5,6 18 6,356 }

Durch Glühen von schön gelber krystallinischer Scheelsäure in Schwefelwasserstoff, so lange noch Wasserdampf entwich, dargestellt. 1,257 Grm. gaben 1,171 W_2O_3 = 73,9 p.C. W; Theorie 74,2 p.C.

Chromsäure, CrO_3.

S = 6,4 Grm. T = 20° D = 2,819.

Die Wägung geschah in über Natrium rectificirtem Steinöle von der Dichte 0,788. Die Zahl harmonirt gut mit der etwas grösseren von Bödeker, welcher zur Wägung die saure Mutterlauge verwendete, aus welcher die Chromsäure krystallisirt war.

Chromsulfid, Cr_2S_3, nach Liebig.

S = 0,5 Grm. T = 20° D = 3,977 } Mittel = 3,77 bei + 19°.
1,5 18 3,698 }

Dasselbe? nach Wöhler.

S = 3,4 Grm. T = 10° D = 2,790 } Mittel = 2,79 bei + 10°.
2,6 10 2,780 }

Chromchlorid, $CrCl_3$.

S = 1,5 Grm. T = 10° D = 3,022 } Mittel = 3,03 bei + 17°.
2,9 20 3,041 }

Ausgewählte Partien, sehr schön krystallisirt, durch Schlämmen von Spuren von Kohle und Chromoxyd befreit.

Telluroxyd, TeO_2.

S = 2,2 Grm. T = 20° D = 5,953 } Mittel = 5,93 bei + 20°.
2,1 21 5,904 }

Gepulvertes Tellur wurde successiv in concentrirte Salpetersäure eingetragen, unter heftiger Reaction wurde es zu einem schweren weissen Krystallpulver; dieses ge-

waschen und getrocknet schmolz im Platintiegel zu einem klaren gelblichen Liquidum, das abgekühlt zu einer grauen aus langen demantglänzenden Krystallnadeln zusammengewebten Masse erstarrte.

Selensaurer Baryt, $BaSeO_4$.

S = 1,7 Grm. T = 22° D = 4,669 } Mittel = 4,67 bei + 22°.
2,0 (22) 4,664 }

Natronsalpeter wird im Platintiegel mit einem Uhrglase bedeckt, eben nur bis zur Schmelzung erhitzt und Selen in kleinen Stückchen in dem Maasse eingetragen, als es sich oxydirt. Der geschmolzene Selentropfen schwimmt ruhig kreisend und langsam an Volum abnehmend herum, bis er verschwindet. Die Lösung der Schmelze mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und scharf getrocknet.

Chromsaurer Baryt, $BaCrO_4$.

S = 4,7 Grm. T = 23° D = 4,482 } Mittel = 4,49 bei + 23°.
2,2 22 4,512 }

Reines chromsaures Kali mit Chlorbaryum gefällt der Niederschlag scharf gewaschen, getrocknet und bei Luftzutritt gelinde geglüht. Citrongelbes Pulver.

Mangansaurer Baryt, $BaMnO_4$.

S = 2,5 Grm. T = 23° D = 4,859 } Mittel = 4,85 bei + 23°.
1,1 22 4,826 }

Reines (künstlich bereitetes) Manganhyperoxyd wurde mit chlorsaurem Kali und Barythydrat gemengt und das Gemenge im Platintiegel erhitzt, bis zur Zersetzung des chlorsauren Kalis. Die Schmelze mit Wasser behandelt, das mattgrasgrüne Pulver mit verdünnter Säure und Wasser gewaschen, getrocknet, schwach geglüht. Bei einer Bereitung bildeten sich in der Schmelze centimeterlange grüne Krystallnadeln, die jedoch beim Waschen zerfielen. Fällung von gelöstem (unreinen) mangansauren Kali (Chamäleon) durch Barytwasser lieferte voluminöse violettgrüne Flocken, verunreinigt durch Schwefelsäure und Kieselsäure.

Eisenoxydhydrat auf dieselbe Weise behandelt, liefert sensauren Baryt als graurothes Pulver, das unter dem .ikroskop aus tiefkermesinrothen durchsichtigen, rectangu-ren Prismen besteht, jedoch untrennbar verunreinigt durch ırblose Krystalle (von kohlensaurem Baryt?).

Selensaures Bleioxyd, $PbSeO_4$.

= 2,3 Grm. T = 23° D = 6,358 } Mittel = 6,37 bei + 22°.
1,6 22 6,390

Bereitung wie bei dem entsprechenden Baryumsalze. :hweres weisses Krystallpulver, bei gelinder Hitze schmelzır, aber nicht ohne Sauerstoffverlust und Uebergang in lenigsaures Salz, das beim Erkalten zu einer schweren ·auen krystallinischen Masse erstarrte.

Arsenigsaures Bleioxyd, $PbAs_2O_4$.

= 6,0 Grm. T = 23° D = 5,843 } Mittel = 5,85 bei + 23°.
2,1 23 5,917

Dem zweiten Resultat wegen eines kleinen Verlustes ır halbes Gewicht gegeben. Salpetersaures Blei gefällt ırch eine gesättigte Lösung von arseniger Säure in warem verdünnten Ammoniak. Schweres grobkörniges Kryallpulver, unter dem Mikroskope lauter vollkommene arzig rauhe Kugeln, aus concentrisch gruppirten Prismen ısammengesetzt.

Mit Pb = 207 wird das specifische Volumen 72,0; eran schliesst sich sehr gut das specifische Volumen von bV_2O_4, welches im Mittel aus den Bestimmungen von ergemann (für Aräoxen vom Rheine 5,81) und Tscherak (Vanadinit aus Kärnten 5,83) zu 70,1 sich ergiebt, ährend die correspondirenden Molybdate und Scheelate 3,4—55,2) weit abweichen.

Während also das specifische Volumen im Ganzen geommen mehr vom mechanischen als vom chemischen Tyus abhängt, z. B. $BaSO_4$, $BaSeO_4$, $BaMnO_4$, $BaCrO_4$ daselbe specifische Volumen haben, sehen wir andererseits 'ieder die specifischen Volumen nahe zusammengehöriger 'erbindungen trotz der Gleichheit des mechanischen und hemischen Typus weit differiren.



verbindungen.

Leopold Gmelin, der Entdecker
kaliums, hat auch zuerst die entsprechende
bindung durch Zerlegung des Ferridcyanble
ter Schwefelsäure dargestellt. Er erhielt d
der so erhaltenen Flüssigkeit braune herbs
kende Nadeln.

Gmelin's Präparat dürfte, nach dem
schwierigen und vollständig gar nicht m
schung des Ferrocyanbleies wissen, immer
kalium enthalten haben. Ich habe gefun
nach der von Liebig für Ferrocyanwasse
nen Methode den Ferridcyanwasserstoff vi
quemer und reiner erhält. Eine kalt gesätt
Ferridcyankalium in Wasser wird nach und
2—3fachen Volumen reiner rauchender S
und hingestellt. Nach einiger Zeit lagert
dünner glänzender Krystallnadeln ab, wel
Decantiren möglichst von der Flüssigkeit
einen reinen Ziegelstein oder eine trockne
Nach 24 Stunden bringt man die abgetroc
eine frische poröse Platte und stellt sie

off aus und nimmt eine bläuliche Färbung an. Noch
hneller, doch immerhin viel langsamer als unter gleichen
mständen bei Ferrocyanwasserstoff, geschieht diess in
ässrigen Lösungen. Offenbar bildet sich hierbei eine
erbindung von analoger Zusammensetzung, wie das in
arius' Laboratorio untersuchte blaue Zersetzungsproduct
es Ferrocyanwasserstoffs.

Das Nitroprussidnatrium hat als Reagens auf lösliche
alfurete auch praktisches Interesse. Bei seiner Bereitung
ich der bisherigen Methode ist es unangenehm, dass man
ıletzt, wenn die durch Erwärmung von Blutlaugensalz
it Salpetersäure und nachheriges Neutralisiren mit Soda
ereitete Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft wurde,
e Krystalle des Nitroprussidnatriums von jenen des Sal-
eters (allenfalls auch, wenn man zu viel Soda zugesetzt
it, von jenen des regenerirten Blutlaugensalzes) durch me-
ıanisches Auslesen trennen und nochmals umkrystallisiren
uss. Die Löslichkeit des Nitroprussidsalzes in Alkohol
etet eine einfache Abhülfe. Man dampfe bis zur begin-
enden Krystallisation ein, vermische mit dem 3—4fachen
olum 80proc. Alkohol, filtrire (nach einigen Stunden Ste-
ens an einem kühlen Orte) ab, und dampfe bei gelinder
Värme ein. Salpeter und Blutlaugensalz werden fast voll-
ollständig abgeschieden, und die alkoholische Flüssigkeit
efert fast bis zum letzten Tropfen reines Nitroprussidsalz.

II.

Ueber die Entdeckung des Thalliums.

Die Bemerkungen Dumas' (*Compt. rend.* LV, 866)
nd Lamy's über die Priorität der Entdeckung des
halliums (s. dies. Journ. Bd. LXXXVIII, p. 364, Anmerk.)
aben Crookes zu einer Recapitulation der Thatsachen
ihrer historischen Reihenfolge veranlasst, um dadurch die

gerechten Ansprüche der Priorität geltend zumachen (Philos. Mag. July 1863).

Es ist wohl nicht zu läugnen, dass die erste Notiz über das Vorkommen eines Stoffs im Selenschlamm des Harzes, welcher durch eine grüne Spectrallinie sich auszeichnet, im April 1861 von Crookes gegeben ist, und wenn Lamy die Priorität der Entdeckung für sich beansprucht, so betrifft diese nur die Erkenntniss der *metallischen* Natur des fraglichen Körpers, welche bis zu Ankunft Lamy's in London am 7. Juni 1862 von Crookes angeblich völlig verkannt sein soll (s. dies. Journ. a. a. O.).

Dagegen wendet Crookes ein, dass schon am 1. Mai 1862 seine Präparate auf der Industrie-Ausstellung in dem Schranke, mit folgenden Etiketten versehen, ausgestellt gewesen seien:

„Thallium, ein neues metallisches Element, entdeckt mit Hülfe der Spectralanalyse". Daneben eine Karte mit den Worten: „Chemische Reactionen des Thalliums, wodurch es sich von allen anderen Elementen unterscheidet. Es scheint den Charakter eines schweren Metalls zu besitzen, bildet Verbindungen, die unter der Rothgluth flüchtig sind, wird aus seinen Lösungen in Säuren durch Zink in Gestalt eines schweren schwarzen Pulvers reducirt, löst sich schwer in Salzsäure, leicht in Salpetersäure etc."

Da das Metall in Gestalt eines schwarzen Pulvers ausgestellt war, so hielt es Lamy für das Sulfuret (wozu ihn jedenfalls noch andere Gründe als das blosse Ansehen verleitet haben müssen). Am 9. Juli sah Crookes in einer Zusammenkuft bei Hofmann zuerst Lamy und das von diesem mitgebrachte Gusstück des neuen Metalls. Er schloss, dass Lamy sich sehr angelegentlich mit demselben Gegenstand wie er selbst beschäftigt habe, und beschloss das Aufgeben seines ursprünglichen Planes, die Veröffentlichung der bis jetzt von ihm gemachten Beobachtungen bis auf erlangte Vollständigkeit zu verschieben. Er sandte daher auf Anrathen des Dr. W. Allen Miller (dessen Brief im Original abgedruckt ist) eine Mittheilung an die *Royal Society*, welche unter dem Titel „*preliminary researches on Thallium*" am 19. Juni in der Sitzung gelesen wurde.

Am 23. Juni wurde in der französischen Akademie der Wissenschaften Lamy's Note über die Existenz eines Metalls Thallium, gelesen, während am 16. Mai in einer Sitzung der Kais. Gesellschaft zu Lille Lamy selbst die ersten Proben des neuen Metalls vorgelegt hatte.

Wenn demnach die Etiketten der Ausstellungspräparate, welche vor dem 1. Mai 1862 eingeliefert waren und nach einem im Original abgedruckten Zeugniss des Aufsehers Quin (über die Classen 2, 3 und 4 der internationalen Ausstellung) den Herren Lamy und Balard am 7. Juni übersetzt worden sind, — wobei der Nachdruck auf das Wort *metallic* gelegt wurde, — eben so glaubwürdige Zeugnisse sind, als das Vorlesen einer Mittheilung vor einer wissenschaftlichen Provinzial-Gesellschaft, *dann sei die Priorität auch in Bezug auf die Erkennung des neuen Elements als eines Metalls ihm nicht streitig zu machen.* So argumentirt Crookes.

Die Behauptung Lamy's, dass vor seiner Ankunft in London noch Niemand Thalliummetall gesehen habe, widerlegt Crookes durch Abdruck eines Briefes von J. Williams, welcher aussagt, dass er im Januar 1862 ausser mehreren Verbindungen des Thalliums, auch das durch einen galvanischen Strom auf Kupfer als cohärirendes metallisch glänzendes, frisch geschabt dem Blei an Farbe ähnliches Metall, auf Platin als schwammige, gepresst aber metallisch glänzende Masse bei Hrn. Crookes gesehen habe. Ferner meldet der Berichterstatter in London Review unter dem 4. April 1863, dass er selbst bei Hrn. Crookes im Januar 1862 eine kleine Scheibe Thalliummetall gesehen habe. Endlich bezeugt die Buchdruckerei von Silverlock dass von ihr bis zum 25. April 1862 fünfzig Bogen mit Etiketten: *sulphate of thallium*, *nitrate of thalium etc.* abgeliefert seien.

Es weist daher schliesslich Crookes mit Entrüstung die Insinuation Lamy's zurück, als habe er die Anschauung von der metallischen Natur des Thalliums Lamy gestohlen, wozu nur die seltsame Voraussetzung Veranlassung gegeben haben könne, dass seit März 1861 entweder Crookes sich gar nicht mehr mit dem Gegenstande beschäftigt

habe, oder seine Kenntnisse nicht um einen Schritt weiter gefördert seien. Wer aber die Eigenschaften des Thalliums kennt, werde einsehen müssen, dass ein so leicht reducirbares und schmelzbares und metallisch conservirbares Element dem Chemiker nicht verhüllt bleiben konnte, wenn er nicht ein ausnehmender und notorischer Pfuscher sei.

III.
Chemische Mittheilungen.

Von

Prof. Dr. **Böttger.**

(Im Auszuge aus d. Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1861—62.)

I. Ueber die Gewinnung des Thalliums aus dem Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabrik in Oker bei Goslar und über einige Verbindungen dieses Metalles.

Bis jetzt habe ich nur in dem Kammerschlamme zweier Schwefelsäurefabriken in Deutschland, und zwar lediglich nur solcher, welche zur Erzeugung ihrer schwefligen Säure sich, statt des Schwefels, der *Schwefelkiese* bedienen, das Thallium spectralanalytisch nachweisen können. Ueberhaupt kann man wohl, meinen Beobachtungen zufolge, da, wo *solche Kiese* zur Verwendung kommen, welche bereits spectroskopisch sich einigermaassen als thalliumhaltig zu erkennen geben, sicher auf das Vorkommen von Thallium im Schlamme der Bleikammern rechnen, und dürfte dieses Metall wahrscheinlich in verhältnissmässig etwas grösserer Quantität noch als bisher darin aufgefunden werden, wenn man, nach dem Vorschlage des Herrn Prof. Kuhlmann in Lille*) die Vorsorge träfe, eine oder ein Paar geräumige Verkam-

*) S. Compt. rend. T. LVI, No. 4.

mern anzulegen, welche die Reihe der nachfolgenden gewöhnlichen Bleikammern eröffneten. In diesen Vorkammern würden sich dann vorzugsweise alle in jenen Kiesen enthaltenen flüchtigen Stoffe, wie arsenige Säure, Selen, Thallium u. s. w., ohne in die eigentlichen Bleikammern mit fortgerissen zu werden, condensiren, und dadurch zugleich noch der wesentliche Vortheil erzielt werden, dass man eine reinere Kammersäure erhielte.

Unter den bisher von mir untersuchten Bleikammerschlammsorten hat sich, ausser dem ungewöhnlich thalliumreichen Schlamme aus der Fabrik des Herrn Kuhlmann in Lille, nur der aus einer Schwefelsäurefabrik in *Aachen*, und der aus der Fabrik in *Oker* bei Goslar stammende (letzterer selenhaltige) Bleikammerschlamm*) geeignet, auf Thallium verarbeitet zu werden, während in dem aus der Fabrik in Griesheim bei Darmstadt, dessgleichen in dem von Altsattel, von Davidsthal und von Aussig in Böhmen, ferner in dem von Zwickau, von Nürnberg, von Hettstädt u. s. w. stammenden Schlamme keine Spur des genannten Metalles von mir hat entdeckt werden können. Bisher schien es, als sei der neue Elementarstoff ein steter Begleiter des *Selens*, indess habe ich weder in dem *thalliumhaltigen* Aachener Kammerschlamme eine Spur *Selen*, noch in dem so ausserordentlich *selenreichen Schlamme* der Zwickauer Fabrik *Thallium* ausfindig machen können.

In der Schwefelsäurefabrik in Oker verarbeitet man lediglich Schwefelkiese aus dem benachbarten Rammelsberge, in welchen sich mittelst des Spectroskops direct eine schwache Thalliumreaction zu erkennen giebt. In der Aachener Fabrik hat man seit Kurzem angefangen, einen Pyrit von Theux, unweit Spaa in Belgien, auf schweflige Säure zu verarbeiten, der die charakteristische smaragdgrüne Linie des Thalliums mit grosser Klarheit und Schärfe, besonders unter Zuhülfenahme einer Wasserstoffgasflamme, statt der gewöhnlichen Leuchtgasflamme, im Spectralapparat minutenlang hervortreten lässt. Da mir bald von solch' thalliumreichem Kiese stammender Schlamm eine grössere

*) S. dies. Journ. LXXXVIII, 192: über den Verkauf desselben.

Quantität zu verarbeiten Gelegenheit gegeben werden wird, so hoffe ich, auch hierüber meine Erfahrungen demnächst mittheilen zu können, indem eine jede Bleikammerschlammsorte, je nach der chemischen Constitution der Kiese, aus der sie entstanden, bezüglich der Gewinnung von Thallium anders behandelt sein will. So wird z. B. die von mir weiter unten näher erörterte, seither bei der Inangriffnahme des Schlammes aus Oker befolgte Gewinnungsmethode des Thalliums, bei Verarbeitung von aus anderen Bezugsquellen stammenden Bleikammerablagerungen wahrscheinlich in manchen Punkten abgeändert werden müssen. In dem Schlamme von Oker finde ich z. B. eine ziemliche Quantität von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und von Selen, während ich bisher in dem aus Aachen erhaltenen Bleikammerschlamme keinen dieser beiden Stoffe habe entdecken können. Das in der Zwickauer Schwefelsäurefabrik zur Verwendung kommende Rohmatérial besteht aus einer Art schwarzer Blende, die völlig thalliumfrei, aber ausserordentlich selenhaltig ist. Dass ferner der bei Verbrennung von Kiesen überhaupt entstehende Kammerschlamm sich mehr oder weniger stark *arsenikhaltig* erweist, besonders wenn er einer der vorhin erwähnten Vorkammern entnommen worden war, ist leicht erklärlich, da wohl schwerlich ein Schwefelkies gefunden werden dürfte, in welchem sich nicht, wenigstens Spuren von Arsenik nachweisen liessen. Ja selbst in mancher aus Kiesen bereiteten *Schwefelsäure* des Handels habe ich, trotz ihrer Gewinnung bei einem Kammersystem *mit geräumiger Vorkammer*, theils *Arsenik*, theils *Thallium* direct nachweisen können. Bisher war man fast allgemein der Ansicht, die Trübung, respective der weisse Niederschlag, welcher entsteht, wenn man mancher Schwefelsäure des Handels etwas reine Salzsäure zusetzt, rühre lediglich von einem Gehalt von *Blei* her; in vielen Fällen mag diess allerdings wohl der Fall sein, aber in manchen Fällen wird man bei genauer Prüfung, besonders wenn man sich angelegen sein liess, eine etwas grössere Quantität solcher Säure mit Salzsäure zu behandeln, finden, dass der dabei resultirende weisse Niederschlag nicht aus Chlorblei, sondern vorwaltend aus Chlorthallium besteht. In dem Schlamme

welcher sich bei Verarbeitung von *Rohschwefel*, dessgleichen von *Kupferschiefer* oder von *Blende* in den Bleikammern erzeugt hatte, habe ich niemals Thallium entdecken können.

Als nie trügender Wegweiser zur steten Verfolgung und Erkennung kaum wägbarer Spuren des mehrgenannten interessanten Elementarstoffes, sei es in einem Schwefelkiese oder in einem Bleikammerschlamme, hat sich mir seine bei der optischen Prüfung in so charakteristischer Weise auftretende smaragdgrüne Spectrallinie erwiesen, die, meinen Beobachtungen zufolge, mitten zwischen der Fraunhofer'schen Linie E und b, oder wenn ich die gelbe Hauptlinie vom Natrium genau auf den 100. Theilstrich meiner Salleron'schen photographischen Mikrometerscale einstelle, zwischen dem 115. und 116. Theilstrich zu liegen kommt, und sowohl mit einer der Baryumlinien, wie mit einer der grünen Bleilinien coindicirt, sich aber hinsichtlich ihrer Farbenintensität, Schärfe und Helligkeit wesentlich von diesen beiden letzteren unterscheidet, und auch nicht leicht mit der früher von mir entdeckten grünen *Fluorlinie, die einen Grad weiter* nach dem violetten Ende des Spectrums hin, nämlich beim 117. *Theilstrich* auftritt, verwechselt werden kann. Als ein eben so feines Reagens wie das optische auf thalliumhaltige *feste* Verbindungen, habe ich eine Auflösung von *Jodkalium* für kaum wägbare Spuren einer Thalliumverbindung auf sogenanntem *nassen* Wege erkannt. Salzsolutionen, die so wenig von einer Thalliumverbindung enthielten, dass ein Paar Tropfen davon auf einem Platindrahtöhr in die nicht leuchtende Gasflamme langsam eingeführt, mit dem Spectroskop keine deutlich erkennbare Reaction hervorbrachten, gaben sich noch ganz deutlich bei Zusatz eines einzigen Tropfen mässig concentrirter Jodkaliumlösung, durch Gelbfärbung, respective Fällung eines hellgelben Niederschlags, als thalliumhaltig zu erkennen.

Begüglich mancher seiner *chemischen* Eigenschaften nähert sich das Thallium, trotz seines grossen specifischen Gewichts (11,8), doch auffallend den Alkalien. Dass es eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff habe, erkennt man schon an seinem Verhalten zu gewöhnlichem destillirten Wasser. Bewahrt man es nämlich, etwa in

Gestalt dünner bandartiger Streifen, oder noch besser in ganz fein zertheiltem Zustande, d. h. so wie man es bei der Reduction einer concentrirten Lösung seines schwefelsauren Salzes mittelst Zink hervorgehen sieht, einige Zeit lang unter einer dünnen Schicht gewöhnlichen lufthaltigen *destillirten* (nicht Brunnen-) Wassers auf, so zeigt letzteres *eine auffallend starke alkalische Reaction*, in Folge der Bildung von leichtlöslichem Thalliumoxyd. Diese Eigenschaft theilt es sonach mit dem in mancher anderen Beziehung ihm wiederum verwandten Blei, von dem bekannt ist, dass es im reinen, blankgescheuerten Zustande (etwa in Form einer dünnen Folie) circa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde in destillirtes Wasser einige Zoll tief eingehängt, schon innerhalb dieser kurzen Zeit eine auffallend grosse Menge unlöslichen Bleioxydhydrats an seiner dem Wasser ausgesetzten, respective zugewandten Oberfläche absondert, während es in einem *gewöhnlichen Kalkerdesalze haltigen Quellwasser* (d. h. in jeder Art gewöhnlichen Trinkwassers) keine Spur einer solchen Oxydabsonderung, wie lange die Metallfolie auch in solchem Wasser verweilen mag, erkennen lässt*). Bringt man absichtlich eine Portion solchen fein zertheilten Thalliummetalls auf ein Papierfilter, auf welchem man es des Tags über unter dem Zutritt der Luft mit etwa der doppelten Gewichtsmenge destillirten Wassers der Art benetzt und überschüttet, dass man die durch das Filter ablaufende Flüssigkeit immer wieder und zwar so lange auf das Filter zurückgiesst, bis endlich jede Spur des Metalls auf dem Filter verschwunden, dann hat man eine concentrirte Lösung des reinsten, stark alkalisch reagirenden, kohlensauren Thalliumoxyds erlangt, welche meist schon ohne fernerweite Einengung durch Abdampfen in langen schneeweissen ausserordentlich zerbrechlichen Krystallnadeln anschiesst. In einer verhältnissmässig kurzen Zeit kann man sich auf diese Weise besser und einfacher als auf irgend eine andere Art ein

---

*) Man vergleiche die schon vor circa 35 Jahren in Schweigg. Journ. für Chem. u. Phys. Bd. LIV, p. 324 von Dr. Wetzlar hier über mitgetheilten und von mir vollkommen bestätigt gefundenen Beobachtungen.

ausserordentlich reines Präparat, aus welchem sich nachher alle übrigen Thalliumoxydsalze leicht darstellen lassen, bereiten*). Die Angabe Crookes's (man vergl. Liebig's Ann. der Chem. CXXIV, 211), dass sich bei Zusatz eines kohlensaures Alkalis zu der sauren Lösung des Chlorthalliums, *kohlensaures* Thalliumoxyd abscheide, beruht jedenfalls auf einem Irrthum, denn der auf diese Weise entstehende Niederschlag ist kein kohlensaures Thalliumoxyd, sondern eine andere complicirtere Verbindung. Völlig reine Thalliumoxydsalze, insbesondere das schwefelsaure und salpetersaure Thalliumoxyd werden, meinen Beobachtungen zufolge, weder von kaustischen noch von kohlensauren Alkalien gefällt. — Das in Wasser unlösliche, von Lamy näher beschriebene braune Thalliumoxyd (man vergl. dies. Journ. LXXXVIII, 174), welches man bei Fällung des Thalliumsesquichlorürs mittelst Aetznatrons entstehen sieht, scheint dasselbe zu sein, welches ich bei der elektrolytischen Zerlegung des schwefelsauren Thalliumoxyds an der *positiven*, aus einem Platinblech bestehenden, Elektrode, habe sich abscheiden sehen. Zersetzt man nämlich eine wässrige Lösung des genannten Salzes durch 3 oder 4 Bunsen'sche Elemente, so bemerkt man, während an der Kathode metallisches Thallium sich ablagert, sehr bald, dass sich die aus Platin bestehende Anode (ähnlich wie bei der elektrolytischen Zerlegung von Blei- oder Mangansalzen) mit einem braunen festhaftenden Ueberzuge bekleidet, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Lamy'schen braunen Oxyde identisch ist. — Unter den seither vorgeschlagenen Methoden, das Thallium aus seinen Verbindungen im metallischen Zustande abzuscheiden, habe ich keine praktischer befunden, als die, eine Lösung von nicht zuvor angesäuertem schwefelsauren Thalliumoxyd durch Hineinlegen von ganz reinen Zinkstäbchen zu reduciren. Die Ausscheidung des Metalls, nicht selten in schönen hellglänzenden büschelförmig vereinigten Krystallnadeln, beginnt fast augenblick-

*) Man vergleiche bezüglich der Darstellung des kohlensauren Thalliumoxyds die von F. Kuhlmann Sohn jüngst veröffentlichte Methode in dies. Journ. LXXXVIII, 175.

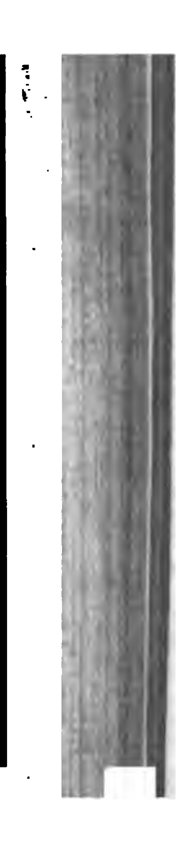
lich, und ist, was leicht durch eine spectroskopische Prüfung der über dem ausgeschiedenen Metalle befindlichen Salzsolution erkannt werden kann, gewöhnlich in ganz kurzer Zeit schon beendet.

Was nun schliesslich die Verarbeitung des mehrerwähnten Bleikammerschlammes aus der Schwefelsäurefabrik in Oker auf Thallium anlangt, so habe ich die nachfolgende Methode unter einer grossen Anzahl anderer von mir untersuchten als die am bequemsten zum Ziele führende erkannt. Man überschütte in einer geräumigen Porcellanschale den breiartigen röthlich gefärbten Schlamm mit der 4- bis 6fachen Gewichtsmenge destillirten Wassers, erhitze das Ganze zum Sieden und füge nach und nach, unter beständigem Umrühren mittelst eines Glasstabes, so viel gepulvertes kohlensaures Natron dazu, bis die Kohlensäureentwickelung gänzlich aufgehört und die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man fährt hierauf mit dem Kochen unter fortwährendem Umrühren des Ganzen, *so lange fort*, bis die ursprünglich röthliche Farbe des Schlammes in eine mehr oder weniger intensiv *schwarze* (hauptsächlich von einem Quecksilberoxydulsalzgehalte im Schlamme herrührend) übergegangen ist. Jetzt bringt man den Schaleninhalt auf ein doppeltes Papierfilter, sammelt das Filtrat, süsst die auf dem Filter befindliche schwarze Masse einige Mal mit Wasser, welches man dem Filtrate nachgehends beifügt, aus, versetzt dann die gesammte Flüssigkeit mit einer kleinen Quantität feingepulverten Cyankaliums, kocht das Ganze einmal auf, filtrirt von Neuem und leitet nunmehr durch die klar filtrirte Flüssigkeit so lange wohlgewaschenes Schwefelwasserstoffgas, als sich noch schwarzes Schwefelthallium, in Gestalt voluminöser, am Boden des Gefässes leicht zusammenballender Flocken abscheidet. Dieses reinigt man durch Decantiren und nachheriges Aussüssen mit Wasser auf einem Papierfilter.

Nunmehr schreitet man zur ferneren Verarbeitung, respective Aufschliessung des bereits durch die Behandlung mittelst kohlensaurer Natronlösung in eine schwarze Masse verwandelten Schlammes. Zu dem Ende kocht man denselben, erforderlichen Falles einige Male, recht anhaltend

mit einer mässig concentrirten Lösung von *Oxalsäure* aus, überhaupt so oft, als der von der Flüssigkeit abfiltrirte und ausgesüsste Rückstand bei der spectroskopischen Prüfung die charakterische grüne Linie nur noch ganz schwach hervortreten lässt. Das gesammte saure Filtrat wird hierauf in der Siedhitze durch Eintragen von gepulvertem kohlensauren Natron bis zu einer deutlich hervortretenden alkalischen Reaction übersättigt, sodann eine hinreichende Quäntität fein gepulverten Cyankaliums hinzugefügt, einige Male das Ganze aufgekocht, filtrirt, und das Filtrat dann schliesslich, wie vorhin angegeben, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das auf solche Weise gewonnene, noch ziemlich viel Schwefelquecksilber enthaltende Schwefelthallium behandelt man in der Siedhitze mit chemisch reiner, schwacher Salpetersäure (von 1,20 spec. Gew.), wobei das Thallium in Lösung übergeht, während das Schwefelquecksilber unangegriffen zurückbleibt. Die salpetersaure Lösung versetzt man hierauf mit etwas concentrirter Schwefelsäure, dampft das Ganze bis zur Trockne ab, löst den trocknen Rückstand in der Siedhitze in Wasser, filtrirt und gewinnt dann aus der etwas eingeengten erkalteten schwefelsauren Thalliumoxydlösung durch Einlegen von reinem Zink, das metallische Thallium in der vorhin erwähnten Gestalt. Läge einem daran, selbst die letzten Spuren von Thallium noch aus der durch Oxalsäure bereits fast erschöpften schwarzen Schlammasse zu gewinnen, so müsste man sich freilich zum Aufschliessen derselben des *Königswassers* in der Siedhitze bedienen, ein Verfahren, was sich indess wegen der dabei massenhaft auftretenden erstickenden Dämpfe und der im Ganzen genommen sich kaum lohnenden Ausbeute dabei schwerlich empfehlen dürfte.

Die directe Verarbeitung eines noch so thalliumreichen Schwefelkieses, nach der von Crookes empfohlenen Methode, z. B. des bei Theux in Belgien vorkommenden, möchte ich, meinen Erfahrungen zufolge, als eine kaum irgendwie nennenswerthe Ausbeute gebend, Niemandem empfehlen.



ver in Aachen, eine reichliche Quantität
staub, welcher sich in obengenannter Fab
zeugung von schwefliger Säure aus belgis
einem weiten Kanale dicht hinter dem Kiesof
hatte und nach vorläufig angestellter spectrala
tersuchung eine reichliche Ausbeute an Thalli
chen schien. Derselbe hat eine blassröthliche
ziemlich trocken, besteht grösstentheils aus
Zinkoxyd, schwefelsaurem *Eisenoxyd*, unterm
schwefelsaurem Thalliumoxyd, Kohlentheilch
Auf zweierlei Art gelang es mir, daraus das
bis auf die letzte Spur, mit Leichtigkeit zu

Kocht man nämlich in einer Porcellan
allerfeinste zerriebenen Flugstaub mit dem 4f
destillirten Wassers tüchtig aus, legt dann i
vollkommen erkaltete ziemlich sauer rea
mehrere dicke Stangen (nicht dünne Bleche
so sieht man schon innerhalb 8 bis 12 Stun
enthaltene Thallium in Gestalt eines schw
schwarzen Pulvers, welches zum Theil auch
dicht umkleidet, sich absetzen. Gleichzeiti
während dieser Zeit auch etwas Zinkoxyd

hwefelsaure Thalliumoxydlösung dann von Neuem einige
ücke destillirten Zinks einzutragen. Schon nach Verlauf
n etwa ½ Stunde wird sich das Thallium, und zwar oft
schönen metallisch glänzenden Nadeln, bis auf die letzte
our abgeschieden haben. Die Ausbeute an reinem Thal-
um war eine ausserordentlich grosse, sie betrug nahezu ½
s ¾ p.C.

Nach der zweiten von mir in Ausführung gebrachten
ı Ganzen genommen eine etwas geringere Ausbeute an
etall gebende Methode, kocht man den ganz fein zerrie-
nen Flugstaub mit Wasser aus, filtrirt, neutralisirt das
s Sieden gebrachte Filtrat, unter stetem Umrühren, mit
hlensaurem Natron, und zwar bis zu stark vorwaltender
kalischer Reaction, fügt hierauf eine nicht zu spärliche
enge unterschwefligsaures Natron hinzu, kocht einige Mal
f, filtrirt und leitet dann durch das Filtrat einen Strom
waschenen Schwefelwasserstoffgases. Durch nachheriges
hwaches Erhitzen der Flüssigkeit sondert sich das anfangs
feinen Partikelchen auftretende Schwefelthallium in dicken
ocken ab. Man süsst es hierauf aus und verarbeitet es
ınn auf die im vorigen Aufsatze angegebene Weise zu
etall.

Da das feuchte Schwefelthallium sich ungemein schnell
uert, respective zersetzt, so thut man gut, es bei Zutritt
r Luft nicht länger auf einem Papierfilter auszusüssen,
s eben zu seiner Reindarstellung nöthig ist.

Den durch die Neutralisation mittelst kohlensaurem
atron erhaltenen ockergelben, grösstentheils aus kohlen-
urem Zink- und Eisenoxyd bestehenden, aber noch immer
was thalliumhaltigen Rückstand kocht man von Neuem
it einer etwas concentrirten Lösung von unterschweflig-
urem Natron aus, filtrirt, setzt dem Filtrate einige Tropfen
etznatronlösung zu und leitet dann durch dasselbe einen
rom Schwefelwasserstoff. Diese letztere Methode dürfte
ch, schon wegen der geringeren Ausbeute an Thallium,
e sie giebt, und der Beanspruchung einer längeren Zeit-
uer weniger empfehlen als die vorhin erwähnte.

III. Ueber das Verhalten des Silberoxyds zu verschiedenen Stoffen.

Schon vor einigen Jahren*) habe ich auf ein merkwürdiges Verhalten des staubtrocknen *Silberoxyds* zu gewöhnlichen Gewürznelkenöl aufmerksam gemacht. Seitdem habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, dieses mit so grosser Leichtigkeit seinen Sauerstoff an andere Körper abtretende Oxyd auch noch auf verschiedene andere, insbesondere feste Stoffe einwirken zu lassen. Da Untersuchungen der Art meines Wissens, zur Zeit noch nicht angestellt wurden, so dürften vielleicht selbst diese wenigen von mir bis jetzt ermittelten Thatsachen schon geeignet sein, zu noch umfangreicheren Forschungen in dieser Richtung Veranlassung zu geben.

Es ist bekannt, dass die höheren Oxydationsstufen des Bleis, des Mangans, des Baryums u. s. w. beim Zusammentreffen mit brennbaren Stoffen nicht selten einen Theil ihres Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur unter Feuererscheinung an diese abgeben, und aus diesem Grunde auch, unter anderen das Bleisuperoxyd, in der Zündholzfabrikation eine sehr belangreiche Bedeutung gewonnen. Vom *Silberoxyd* kannte man aber bis jetzt nichts Aehnliches der Art, und doch dürfte dasselbe hinsichtlich seiner oxydirenden Eigenschaft dem Bleisuperoxyde nicht nur nicht nachstehen, sondern dasselbe in vielen Fällen sogar an Wirksamkeit noch übertreffen.

Folgende von mir ermittelte Thatsachen bestätigen diess vollkommen.

1) Reibt man in einem Porcellanmörser 2 Theile (dem Raume nach) staubtrocknes Silberoxyd mit 1 Theil sogenanntem *Goldschwefel* zusammen, so sieht man das Gemisch sich ungemein leicht entzünden, ja schon, indem man beide Stoffe auf Schreibpapier mit der flachen Messerklinge innig mischt und dann durch schwaches Reiben eine mässig starke Friction ausübt. Das Gleiche erfolgt beim Zusam-

*) Dies. Journ. LXXVI, 241.

menreiben von Silberoxyd mit fein gesiebtem *schwarzen Schwefelantimon*, mit *Realgar* und *Auripigment* in den genannten Verhältnissen.

2) *Amorpher Phosphor* mit Silberoxyd auf Schreibpapier zusammengerieben entzündet sich mit grosser Leichtigkeit, dessgleichen mit *Tannin*, nicht aber mit Gallussäure.

3) Durch Benetzen des staubtrocknen Silberoxyds mit einem Tropfen *Phenylsäure* oder mit einem Tropfen aus Buchenholztheer bereitetem *Kreosot* entsteht fast augenblicklich, unter Funkensprühen, eine partielle Reduction des Silberoxyds.

4) Beim Zusammenreiben von Silberoxyd und *Schwefelmilch* in einem Porcellanmörser entzündet sich letztere eben so leicht, wie wenn Bleisuperoxyd mit Schwefelblumen einer Friction unterworfen werden; dasselbe geschieht beim Zusammenreiben mit *Selen*.

IV. Ueber ein vanadinhaltiges Bohnerz aus der Grube „Bartelszeche", unweit Salzgitter.

In allen von mir bis jetzt untersuchten unter dem Namen „Bohnerze" bekannten Eisensteinen habe ich ohne alle Ausnahme einen Vanadingehalt nachweisen können, und zwar in einer verhältnissmässig grösseren Menge, als diess bisher geschehen, wenn ich das betreffende Material in fein gepulvertem Zustande, statt mit Aetznatron (nach der Angabe Deville's) oder mit Salpeter (nach der Angabe Wöhler's), vielmehr *mit einem Gemische von beiden* eine kurze Zeit lang der Rothglühhitze aussetzte. Auf diese Weise konnte ich Bohnerze von den verschiedensten Fundorten, insofern deren Hauptmasse aus Eisenoxydhydrat, Thonerde und Kieselsäure bestand, mit grosser Leichtigkeit aufschliessen. Laugt man die geglühte Masse mit siedendem Wasser aus, versetzt dann das Filtrat vorsichtig, so, dass dasselbe eine schwache alkalische Reaction behält, mit reiner, untersalpetersäurefreier Salpetersäure, so scheidet sich der grösste Theil der Thonerde und der Kieselsäure ab. Fügt man hierauf zu der abermals filtrirten, in den

meisten Fällen hellgelb aussehenden Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Baryt, so sondert sich unlöslicher vanadinsaurer Baryt ab, aus welchem dann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. auf bekannte Weise die Vanadinsäure oder vanadinsaure Salze mit Leichtigkeit zu gewinnen sind.

Auf solche Weise verfahrend habe ich ein aus der Grube „Bartelszeche", unweit Salzgitter, stammendes Bohnerz als *ziemlich vanadinreich* erkannt, wesshalb ich nicht unterlassen mag, auf den Fundort dieses interessanten Minerals meine Collegen aufmerksam zu machen. Bekanntlich pflegt das aus Bohnerzen gewonnene Eisen sich durch besondere Güte auszuzeichnen; ob diess nun daher kommt, dass solche Erze meistens frei von Schwefel- und Phosphorverbindungen sind, oder ob vielleicht der Vanadingehalt diese Güte bedinge, darüber wage ich nicht zu entscheiden.

V. Ueber die Einwirkung des elektrischen Inductionsstromes auf verschiedene Gase.

Bei dem Hindurchleiten eines mittelst des kleineren Ruhmkorff'schen Apparates erzeugten Funkenstromes durch verschiedene in helle weisse Glasflaschen eingeschlossene Gase habe ich folgende zum Theil recht interessante Erscheinungen wahrgenommen, die sich an Beobachtungen ähnlicher Art anderer Experimentatoren anreihen mögen.

In trocknem *Wasserstoffgase* erscheint der Funkenstrom *purpurroth ohne* Flammensaum; die Elektroden können in weit grösserer Distanz sich gegenüberstehen, als in atmosphärischer Luft; Wasserstoffgas ist mithin als ein relativ besserer Elektricitätsleiter anzusehen, als atmosphärische Luft.

In *kohlensaurem Gase* müssen die beiden Platinelektroden weit mehr genähert werden, um einen Funkenstrom auftreten zu sehen als in Wasserstoffgas; derselbe ist ganz schwach leuchtend und *ohne* Flammensaum; ist dem Gase aber die geringste Menge Wasserdampf beigemischt, so be-

merkt man einen schwachen Flammensaum; das Gas wird, wie es scheint, *nicht zerlegt*.

In gewöhnlichem *Steinkohlenleuchtgase* erscheint der Funkenstrom mehr *weiss* gefärbt mit ganz schwachem Flammensaum umgeben; nach längerer Einwirkung bemerkt man an der negativen Elektrode Kohle sich abscheiden, deren Menge in kurzer Zeit zunimmt und endlich in Gestalt eines *dünnen*, *schwarzen*, *dendritenartig gezackten* Fadens bis zur positiven Elektrode hinüberwächst.

In einem mit starker Lichtintensität brennenden, *sehr kohlenstoffreichen Leuchtgase*, welches aus Bogheadkohle und harzigem Holz bereitet worden (dem der Frankfurter Gasanstalt) erscheint der Funkenstrom mit einem *hellweiss* gefärbten Lichte, umgeben von einem voluminösen, gleichfalls hellweiss gefärbten Flammensaum, während an der negativen Elektrode schnell Kohle in Masse sich anhäuft und in Gestalt eines dicken Fadens rasch bis zur positiven Elektrode hinüberwächst; gleichzeitig erfüllt sich die Glasflasche, in welcher das Gas dem Inductionsstrome ausgesetzt wird, mit unendlich zartem Kohlenstaube, der nach einigem Andauern des Stromes in dünnen haarförmigen Fäden an die Innenwände der Flasche sich anhängt.

Im *Sauerstoffgase* entsteht ein *violett* gefärbter Funkenstrom ohne Flammensaum; das Gas wird dabei in kurzer Zeit in den negativ-activen Zustand (in Ozon) verwandelt; die Elektroden müssen in dem Gase einander weit näher gebracht werden, um den Funkenstrom einzuleiten, als in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Im *Kohlenoxydgase* ist der Funkenstrom nicht besonders auffallend gefärbt, jedoch mit einem ganz schwachen lichthimmelblauen Flammensaume umgeben.

In *chlorwasserstoffsaurem Gase* findet gleichfalls keine besonders auffallende Färbung des Funkenstromes statt; der Flammensaum fehlt, und die Elektroden müssen zur Ueberleitung der Funken einander *ausserordentlich genähert* werden.

In einem Gemenge von *feuchter schwefliger Säure und Kohlensäure*, wie man dasselbe beim Erhitzen von Kohlenpulver und concentrirter Schwefelsäure erhält, muss man

die Elektroden einander sehr nähern, um einen Funkenstrom zu Wege zu bringen; derselbe erscheint *prachtvoll himmelblau*.

Im *Ammoniakgase* entsteht ein ganz feiner blass rosarother Funkenstrom mit *grossem* gelblichen Flammensaum.

In trocknem *Schwefelwasserstoffgase* entsteht, jedoch nur bei grosser Annäherung der Elektroden, ein intensiv blau gefärbter Funkenstrom, unter gleichzeitigem Ausstossen eines weissen Dampfes; dieser Dampf besteht aus höchst fein zertheiltem Schwefel, der sich nach und nach an alle Innenwände der Glasflasche anlegt und auch die Platinelektroden nach einiger Zeit überzieht und sie dadurch *völlig nichtleitend* macht; der Funkenstrom hat daher nur eine verhältnissmässig kurze Dauer.

Im *Antimonwasserstoffgase* erscheint der Funkenstrom *purpurroth* mit einem ganz schwachen kaum wahrnehmbaren gelbbläulichen Flammensaum. Die Elektroden können in diesem Gase, gleichwie in reinem Wasserstoffgase weiter von einander entfernt werden, als in atmosphärischer Luft; die die Elektroden umhüllenden Glasröhren*) überziehen sich sehr bald mit einem Anfluge, und zwar die die negative Elektrode einschliessende Röhre mit einem *schwarzen*, die die positive Elektrode umgebende mit einem *schmutziggelb* gefärbten Anfluge.

IV.

Der Kaiserbrunnen und der Ludwigsbrunnen zu Homburg vor der Höhe

sind von R. Fresenius analysirt worden. Aus der darüber erschienenen Schrift: „Analyse des Kaiserbrunnens und des Ludwigsbrunnen zu Homburg vor der Höhe von Prof. Dr.

*) Die Platinelektroden zu obigen Versuchen bestanden in sogenannten Wollaston'schen Röhren.

R. Fresenius, Herzogl. Nass. Geh. Hofrath. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag 1863", entnehmen wir folgende Resultate:

1) Der *Kaiserbrunnen.* Das klare Wasser befindet sich durch reichliche Gasentwickelung in stets lebhafter Bewegung. Die Quelle liefert pro Tag 1014 Liter Wasser und 504 Liter Gas. Der Geschmack des Wassers ist salinisch, lebhaft prickelnd, beim Schlürfen an Schwefelwasserstoff erinnernd. Das Wasser riecht schwach nach Schwefelwasserstoff. Die Temperatur liegt zwischen 11,4° (Novbr. 1859) und 11,6° (April 1861). Das spec. Gew. nach Fresenius' neuer Methode bestimmt betrug bei 17° 1,00827.

Der Homburger Kaiserbrunnen enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	7,17703	55,11959
Chlorkalium	0,25130	1,92998
Chlorlithium	0,01509	0,11589
Chlorammonium	0,01500	0,11520
Chlorcalcium	0,54803	4,20887
Chlormagnesium	0,41962	3,22268
Jodmagnesium	0,00002	0,00015
Brommagnesium	0,00024	0,00184
Schwefelsauren Kalk	0,01540	0,11827
Schwefelsauren Baryt	0,00187	0,01436
Kohlensauren Kalk	0,92320	7,09018
Kohlensaure Magnesia	0,04784	0,36742
Kohlensaures Eisenoxydul	0,02343	0,17995
Kohlensaures Manganoxydul	0,00154	0,01183
Phosphorsauren Kalk	0,00055	0,00422
Kieselsäure	0,01481	0,11374
Summe der festen Bestandth.	9,45497	72,61417
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,44075	3,38496
Kohlensäure, völlig freie	2,76186	21,21108
Schwefelwasserstoff	0,00016	0,00123
Summe aller Bestandtheile	12,65774	97,21144

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Strontian, Spur.
Cäsiumoxyd, sehr geringe Spur.
Rubidiumoxyd, geringe Spur.
Thonerde, äusserst geringe Spur.

Nickeloxydul, äusserst geringe Spur.
Kobaltoxydul, geringe Spur.
Kupferoxyd, Spur.
Antimonoxyd, geringe Spur.
Arsensäure, unendlich geringe Spur.
Borsäure, geringe Spur.
Fluor, sehr geringe Spur.
Flüchtige organische Säuren, sehr geringe Spuren.
Nichtflüchtige organische Stoffe, geringe Spuren.
Stickgas, Spur.
Leichtes Kohlenwasserstoffgas, geringe Spur.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	7,17703	55,11959
Chlorkalium	0,25130	1,92998
Chlorlithium	0,01509	0,11589
Chlorammonium	0,01500	0,11520
Chlorcalcium	0,54803	4,20887
Chlormagnesium	0,41962	3,22268
Jodmagnesium	0,00002	0,00015
Brommagnesium	0,00024	0,00184
Schwefelsauren Kalk	0,01540	0,11827
Schwefelsauren Baryt	0,00187	0,01436
Doppelt-kohlensauren Kalk	1,32941	10,20988
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,07290	0,55988
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,03232	0,24822
„ „ Manganoxydul	0,00213	0,01636
Phosphorsauren Kalk	0,00055	0,00422
Kieselsäure	0,01481	0,11374
Summe	9,89472	75,99913
Kohlensäure, völlig freie	2,76186	21,21106
Schwefelwasserstoff	0,00016	0,00123
Summe aller Bestandtheile	12,65774	97,21144

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a).

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure.

In 1000 C.C. Wasser 1471,88 C.C.
Im Pfund, gleich 32 Cub.-Z. 47,10 Cub.-Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure.

In 1000 C.C. Wasser	1706,7 C.C.
Im Pfund, gleich 32 Cub.-Z.	54,6 Cub.-Z.

c) Das Schwefelwasserstoffgas.

In 1000 C.C. Wasser	0,1050 C.C.
Im Pfund, gleich 32 Cub.-Z.	0,0034 Cub.-Z.

ntersuchung der Gase, welche aus dem Kaiserbrunnen mit dem Wasser ausströmen.

Ich habe oben bereits erwähnt, dass aus dem Kaiser-runnen mit dem Wasser grosse Mengen freien Gases ent-römen, auf 2 Vol. Wasser etwa 1 Vol. Gas.

140 C.C. dieses Gases, der Quelle am 18. Septbr. 1860 itnommen, liessen durch Kalihydrat unabsorbirbares Gas, ducirt auf Quellentemperatur 5,1 C.C.

140 C.C. liesen an demselben Tage unabsorbirt	5,1 „
140 „ „ am 9. April 1861	5,1 „
140 „ „ an demselben Tage	4,7 „
Mittel	4,98 C.C.

itsprechend 3,56 p.C.

Eine grössere Menge solchen unabsorbirbaren Gases, ı der Quelle über Kalilauge (welche die Kohlensäure und ne Spur Schwefelwasserstoff absorbirte) aufgefangen und zugeschmolzenen Glasröhren transportirt, wurde einer rgfältigen Gasanalyse unterworfen; es erwies sich als ickgas, frei von Sauerstoff, aber eine kleine Menge leich-n Kohlenwasserstoffs enthaltend. Die Anwesenheit des tzteren wurde sowohl durch Verpuffung des Gases mittelst auerstoffs und Wasserstoffs, als auch dadurch nachgewie-n, dass das von Kohlensäure völlig freie Gas, in lang-mem Strome über glühendes Kupferoxyd, dann in Baryt-asser geleitet, eine geringe Menge kohlensauren Baryts zeugte. Letzteren Weg wählte ich auch zur quantitativen estimmung des leichten Kohlenwasserstoffgases.

11,7 C.C. des von Kohlensäure gänzlich freien unab-rbirbaren Gases, bei 0° und 760 Mm., lieferten 0,0052 rm. aus dem erzeugten kohlensauren Baryt dargestellten hwefelsauren Baryt, entsprechend 0,00036 Grm. leichtem

Kohlenwasserstoff oder 0,502 C.C. bei 0° und 760 Mm. Somit sind in 100 Vol. des durch Kalihydrat unabsor baren Quellengases 4,29 Vol. leichtes Kohlenwasserstofl und in 3,56 Vol. 0,15 Vol.

Das aus dem Kaiserbrunnen frei ausströmende besteht somit in 100 Vol. aus:

Kohlensäure	96,44
Stickgas	3,41
Leichtem Kohlenwasserstoffgas	0,15
Schwefelwasserstoff	Spur
	100,00

2) Der *Ludwigsbrunnen.* Das Wasser ist klar, scl mend. Die Quelle liefert in der Stunde 1800 Liter Was 487 Liter Gas. Der Geschmack ist mässig salinisch, st prickelnd, erfrischend angenehm; das Wasser ist geruch Die Temperatur fand sich = 11,9°, das spec. Gew. 17° = 1,006944.

Der Homburger Ludwigsbrunnen enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechn

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	5,11920	39,31546
Chlorkalium	0,23551	1,80872
Chlorlithium	0,01036	0,07956
Chlorammonium	0,00511	0,03924
Chlorcalcium	0,46852	3,59823
Chlormagnesium	0,37430	2,87462
Jodmagnesium	0,00001	0,00008
Brommagnesium	0,00056	0,00430
Salpetersaures Kali	0,00277	0,02127
Schwefelsauren Kalk	0,01248	0,09585
Schwefelsauren Baryt	0,00270	0,02074
Kohlensauren Kalk	0,79643	6,11658
Kohlensaure Magnesia	0,02922	0,22441
Kohlensaures Eisenoxydul	0,01062	0,08156
Suspendirtes Eisenoxydhydrat	0,00201	0,01544
Kohlensaures Manganoxydul	0,00123	0,00945
Phosphorsauren Kalk	0,00051	0,00392
Kieselsäure	0,01236	0,09492
Summe der festen Bestandtheile	7,08390	54,40435
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,37023	2,84337
Kohlensäure, völlig freie	2,65344	20,37842
Summe aller Bestandtheile	10,10757	77,62614

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Strontian, Spur.
Cäsiumoxyd, sehr geringe Spur.
Rubidiumoxyd, geringe Spur.
Thonerde, äusserst geringe Spur.
Nickeloxydul, äusserst geringe Spur.
Kobaltoxydul, geringe Spur.
Kupferoxyd, Spur.
Antimonoxyd, geringe Spur.
Arsensäure, unendlich geringe Spur.
Borsäure, geringe Spur.
Fluor, sehr geringe Spur.
Flüchtige organische Säuren, sehr geringe Spuren.
Nicht flüchtige organische Stoffe, geringe Spuren.
Stickgas, Spur.
Leichtes Kohlenwasserstoffgas, geringe Spur.

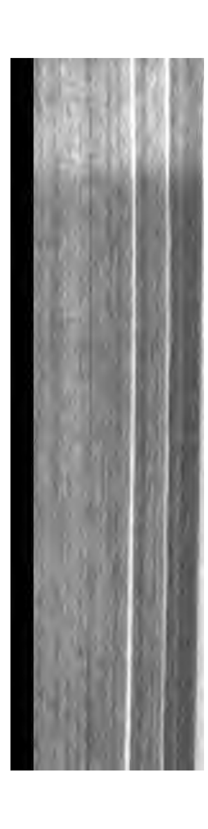
b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 100 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	5,11920	39,31546
Chlorkalium	0,23551	1,80872
Chlorlithium	0,01036	0,07956
Chlorammonium	0,00511	0,03924
Chlorcalcium	0,46852	3,59823
Chlormagnesium	0,37430	2,87462
Jodmagnesium	0,00001	0,00008
Brommagnesium	0,00056	0,00430
Salpetersaures Kali	0,00277	0,02127
Schwefelsauren Kalk	0,01248	0,09585
Schwefelsauren Baryt	0,00270	0,02074
Doppelt-kohlensauren Kalk	1,14686	8,80789
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,04452	0,34191
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,01465	0,11251
Suspendirtes Eisenoxydhydrat	0,00201	0,01544
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,00170	0,01306
Phosphorsauren Kalk	0,00051	0,00392
Kieselsäure	0,01236	0,09492
Summe	7,45413	57,24772
Kohlensäure, völlig freie	2,65344	20,37842
Summe aller Bestandtheile	10,10757	77,62614

In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a).

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur l Normalbarometerstand:



Untersuchung der Gase, welche aus dem Lud
dem Wasser ausströmen.

Die aus dem Ludwigsbrunnen frei auss
betragen wie oben mitgetheilt in der Min
lich 8,122 Liter, und das Verhältniss von
ergab sich wie 100 Vol. zu 27 Vol.

Die Qualität des Gases wurde zu vers
untersucht.

Am 18. Septbr. 1860 liessen 140 C.C.
durch Kalilauge unabsorbirbaren Rückstan
drei gut übereinstimmenden Versuchen
entsprechend 4,61 p.C.

Am 8. April 1861 liessen 140 C.C. der Q
gase in zwei Versuchen je
entsprechend 5,71 p.C.

Die Gasmessungen fanden bei Quellen
oder wurden auf solche reducirt.

Das am 8. April 1861 gesammelte von
absorbirbare Gas bestand aus Stickgas und
Menge leichten Kohlenwasserstoffgases. Di

Das aus dem Ludwigsbrunnen frei ausströmende Gas
ht somit in 100 Vol. aus:

Kohlensäure	94,290 Vol.
Stickgas	5,646 „
Leichtem Kohlenwasserstoffgas	0,064 „
	100,000 Vol.

V.

ber einige Eigenschaften der Alkohole.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. LVI, p. 841.)

Das Studium der Bildung der Aether führt zu schönen bestimmten Beobachtungen, welche geeignet sind, die nische Function der Alkohole zu charakterisiren. Die ren Alkohole, diejenigen, welche alle Chemiker als he erkennen, vereinigen sich direct mit den Säuren; die bindungen entstehen langsam, aber regelmässig, bilden auch in Gegenwart einer grossen Menge Wasser und nur estimmten Verhältnissen, welche hauptsächlich abhängig von den Aeq. der Säuren und der Alkohole und nicht ihren Affinitäten. Diess sind eben so allgemeine und wendige Erscheinungen als die, welche die salzartigen bindungen charakterisiren.

Ich glaubte es sei zweckmässig mit verschiedenen neu-n Substanzen die gleichen Versuche anzustellen, und lte dazu solche aus den Hauptgruppen organischer per, von denen die einen den Alkoholen ähnlich, die ren sehr verschieden davon sind, nämlich:

1) ein Aceton, 2) 2 Aldehyde, 3) einen einfachen Aether, Hydrate, die gewisse Aehnlichkeiten mit den Alkoho- zeigen, Terpin und Saligenin, 5) eine complexe Verbin- g, das Salicin, 6) 2 Phenole.

1) Sehr reines Aceton, $C_6H_6O_2$ 44
Essigsäure 55

1 Grm. der Mischung sättig
malbarytlösung

1 Grm. der Mischung sätti
malbarytlösung

Es war daher keine einen
bindung gebildet worden.

2) Reines Aldehyd 37,5 | 1,0 A
Essigsäure 62,5 | 1,22

1 Grm. sättigte vor dei
1 „ „ nach „

Es hatte sich keine best
die Acidität hatte sogar zugen
Zersetzung des Aldehyds erklä

3) Campholsäure-Aldehyd |
(Campher) 70,3 | 1,0
Essigsäure 29,7 | 1,0

1 Grm. sättigte vor dei
1 „ „ nach „

Also auch hier war kein
entstanden.

4) Der gewöhnliche Aether,
wasserhaltiger Essigsäure erhi
veranlasst eine Abnahme des
entweder in Folge der Gegenw
der bei der Reinigung nicht ent
eine beginnende Bildung von
nach meinen frühern Versuchen s

5) Terpin, $C_{20}H_{20}O_4 + 2$ aq. 8(
Essigsäure 1(

Keine Bildung einer festei
keine Wirkung stattgefunden l
zu langsam vor sich geht. Di
pins gestattet jedoch kein E
Säure.

6) Saligenin, $C_{14}H_8O_4$ 63,8 | 1,
Essigsäure 36,2 | 1,

Gab eine Neutralisation v
action war offenbar noch nicht

ubstanz konnte aber kein längerer Versuch gemacht weren. Man sieht, dass sich das Saligenin hier wie ein Alohol verhält, was mit seiner regelmässigen Umwandlung 1 Aldehyd und Säure zusammen stimmt. Bis jetzt sprach 1an ihm diese Eigenschaft ab, weil dieser ausserordentich veränderliche Körper sich unter dem Einfluss kräftiger läuren in Wasser und Saliretin spaltet.

) Salicin, $C_{26}H_{18}O_{14}$	80,0	1,00 Aeq.	40 Stunden bei 80°.
Essigsäure	20,0	1,08 „	

Es wurden 14 p.C. Säure neutralisirt, was mit der allemeinen Ansicht übereinstimmt, nach der das Salicin (Sagenin-Glykosid) als eine Art zusammengesetzter Alkohol etrachtet wird, welcher fähig ist, sich in derselben Weise iit Säuren zu verbinden, wie das Monoessigsäure-Glycerid.

Phenol, $C_{12}H_6O_2$	68,3	1,37 Aeq.
Essigsäure	31,7	1,00 „

ach 40 Stunden bei 160° neutralisirte Säure 6,1 p.C.
„ 136 „ „ 160° (Grenze) neutral. Säure 7,0 „

Phenol	72,0	1,64 Aeq.
Essigsäure	28,0	1,00 „

ach 114 Stunden bei 150° neutralisirte Säure 9 p.C.

Phenol	55,9	1,64 Aeq.
Benzoësäure	44,1	1,00 „

ch 40 Stunden bei 140° neutralisirte Säure 25,8 p.C.
„ 136 „ „ 140° (Grenze) neutral. Säure 26,7 „

Thymol, krystallisirt, $C_{20}H_{14}O_2$	74,0	1,13 Aeq.
Essigsäure	26,0	1,00 „

ch 114 Stunden bei 150° neutralisirte Säure 8 p.C.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass sich das Phenol 1 das ihm homologe Thymol direct mit Säuren, nach t der Alkohole vereinigen. Die Verbindung hört bei er gewissen Grenze auf, aber diese Grenzen sind enger den Phenolen als bei den Alkoholen. Die neutralisirte nge ist 3 Mal geringer mit der Benzoësäure, und 10 Mal inger mit der Essigsäure. Die zwei zu den Versuchen gewendeten Säuren haben ferner zwei sehr verschiedene enzen ergeben, während im Gegentheil die zwei Phenole ir wenig von einander abweichend sind. Es zeigt sich ber im Ganzen, dass die Erscheinungen parallel mit denen



bei den wahren Alkoholen vo
aber anderen Gesetzen zu folg
Endlich aber ergeben sic
Analogien und neue Verschied
nolen und den Alkoholen, wor
nole als eine specielle Classe de
über der Classe der Alkohole od
in der allgemeinen Classe der

VI.

Ueber einen neuen K
Reihe C_nH_{2n-2} und
mit Br

Von

Eug. Cav

(Compt. rend. t.

In einer früheren Mittheil
317) habe ich ein krystallisirt
das nach der Analyse dieselbe
fach-gebromte Butylenbromür,
ich a. a. O. die Versuche an
dasselbe als ein Isomeres des
Zur Vervollständigung die
interessant, den Kohlenwasser
seine Verbindungen mit Brom
Ich untersuchte zunächst,
nicht entsteht bei Zersetzung de
Wärme und liess zu diesem Z
setzungsproducte vor ihrer V
eine ammoniakalische Kupfer
sich der Kohlenwasserstoff C_4
gebildet hätte, so müsste er s

bekanntlich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} ab-
die später erzeugten Bromüre hätten keine
ı Lösung enthalten dürfen. Es findet aber das
statt. Die Kupferlösung enthält nur ein wenig
ıd bei der fractionirten Destillation der Bromüre
fast dieselbe Menge Krystalle wieder wie früher.
stoff C_4H_6 entsteht also nicht bei Zersetzung
koholdampfes und es liegt darin eine Bestäti-
üher ausgesprochenen Ansicht, dass das krystal-
ıür ein Substitutionsproduct des Butylenbro-

gende Verfahren zur Darstellung des Kohlen-
ist dasselbe wie es Sawitsch zur Gewinnung
s angewendet hat. Behandelt man nämlich
ı mit Natriumäthylat bei 100° während einiger
entsteht Bromnatrium, Alkohol und der gesuchte
erstoff:

$$Br + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}B\\Na\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + C_4H_6.$$

e ist flüssig unter 15° und verflüchtigt sich
ı er nicht in Eis aufbewahrt wird; er besitzt
starken etwas lauchartigen Geruch, siedet bei
tillirt zwischen 18 und 24°. Seine Dampfdichte
ıden = 1,936, berechnet ist sie = 1,868. Die
rte zur Formel C_4H_6.
ht, dass dieser Kohlenwasserstoff neu ist und
es Acetylens und Allylens gehört. Ich werde
en nennen, um an seine Beziehungen zu der
ier und meinem Vater entdeckten Crotonsäure
Diese Säure, $C_4H_6O_2$, kann angesehen wer-
Oxydationsproduct des Kohlenwasserstoffs C_4H_6
tiren zwischen letzteren und dieser Säure die-
hungen wie zwischen dem Aethyliden (Radical
ls) und der Essigsäure:

B_4H_6	$C_4H_6O_2$
Crotonylen.	Crotonsäure.
C_2H_4	$C_2H_4O_2$
Aethyliden.	Essigsäure.

erbindet sich sehr energisch mit C_4H_6, wenn
om tropfenweise *in* den Kohlenwasserstoff fallen



mit überschüssigem Brom, so bilden sicl
die man durch geeignete Reinigung erha
welche ganz so krystallisirt sind, wie die
bromten Butylenbromürs. Wegen zu gering
ich nur das Brom bestimmen, dessen Quant
Formel $C_4H_6Br_4$ übereinstimmte.

Obwohl die gefundene Zahl ebenso
$C_4H_4Br_4$ wie für $C_4H_6Br_4$ passt, gebe ich dc
mel den Vorzug, weil ich während der Bildu
keine Entwickelung von Bromwasserstoffs
habe, und weil sie unter ähnlichen Umständ
wie die der zweifach gebromten Butylenbr

Ich erinnere daran, dass Berthelot in
reihe ein Bromür mit 2 Aeq. Brom und Re
mit 4 Aeq. Brom (welches er Bibromäthyle
aufgefunden haben.

Wenn auch das Studium der zwei B
ich aus der Reihe der Kohlenwasserstoffe C
chend der Butylsäurereihe, erhalten habe,
dig ist, so sprechen doch die wenigen Beob
dass keine Identität zwischen den Bromü
wasserstoffs C_4H_6 und den Körpern stattfind
in der Butylsäurereihe entsprechen. Das

ıs krystallisirte Bromür von $€_4H_6$ in 10—12 Tagen unter .eichen Umständen vollständig verflüchtigt.

Ich wünschte die Isomerie dieser verschiedenen Bromüre durch andere Versuche festzustellen, die schwer darıstellende erste Substanz stand mir aber nicht in genüender Menge zu Gebote.

VII.

Notizen.

1) Krystallisirtes Natronhydrat.

H. Rose theilte der Berliner Academie am 25. Juni · J. mit, dass es Herrn Otto Hermes gelungen sei, mit ·eichtigkeit grosse Mengen von *krystallisirtem Natronhydrat* arzustellen. Die ersten Krystalle, die er erhalten hatte, 'aren bei einer Temperatur von —8° C. aus einer concen-·irten Natronlösung angeschossen. Man kann sie aber uch bei 0° aus einer Lösung vom spec. Gew. 1,385 erhalen. Die Krystalle schiessen in bedeutender Grösse an, nd durchsichtig und wasserhell. zwei- und eingliedrig und urch Vorherrschen der Basis tafelartig. Sie krystallisiren on reiner Beschaffenheit auch aus einer Natronlösung, die icht rein ist, und schwefelsaures Natron, so wie Chlor-·atrium enthält. Schon bei einer Temperatur von +6° angen sie an zu schmelzen, und ziehen schnell Kohlensäure, ungsamer Wasser aus der Luft an. Das bei 6° geschmolene krystallisirte Natronhydrat hat das spec. Gew. 1,405.

Die Krystalle enthalten 8 At. Wasser. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verlieren sie gerade die Hälfte es Wassers und behalten 4 At.



2) Wirkung der Magnesia a

Man weiss, dass Fluornatr hydrat zersetzt wird unter Bil hydrat und unlöslichem Fluo werden bis jetzt die Rückstän Aluminiums aus Kryolith verw

$Al_2F_3, 3.NaF + 3Na =$
Kryolith.

$6.NaF + 6.CaO, HO =$

Die Einwirkung der Magn ist nach Ch. Tissier (Compt. verschieden, weil sich ein D und Natrium bildet und auch b nur $\frac{2}{3}$ des angewendeten Fluorn Der Verf. überzeugte sich dav Fluornatrium durch Schwefelsä felsaure Natron wog und ander natrium durch überschüssige M gebildete Natronhydrat als Sul

100 Th. Fluornatrium gab 170 Th. Sulfat (3 Aeq.) und Magnesia 121,4 Th. Sulfat (2 A

Zur Controle wurde die erhaltene Menge des Magnesiu zersetzt und das Natronhydrat den sich 170 Theile desselben.

$3.NaF + 2.MgO, HO = 2.$

drückt diese Reaction aus.

Dabei ist ziemlich auffalle bis zu einem gewissen Grade natrium wirkt, diess nicht be lith der Fall ist, welcher der E vollständig widersteht, viellei welches dabei entstehen müsste,

Fluormagnesium scheint widerstehen, denn bei der Ze von Magnesium und Natrium müsste man eine dem Fluorm

uivalente Menge Fluorcalcium erhalten, während der ersuch nur $\frac{1}{3}$ dieser Menge ergab, was genau dem Fluortrium in der Formel $(MgF)_2NaF$ entspricht.

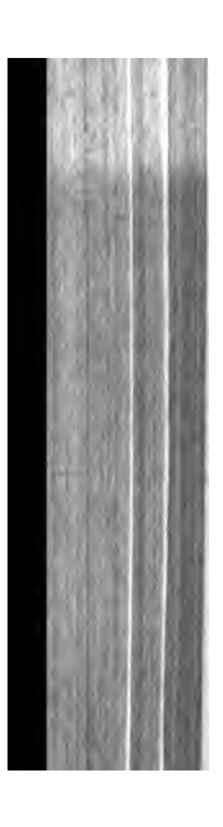
Der Verf. ist gegenwärtig damit beschäftigt, das Magnem aus dem Doppelfluorür von Magnesium und Natrium rch dasselbe Verfahren auszuziehen, das man zur Darllung des Aluminiums aus dem Kryolith anwendet.

Wirkung von Schwefel auf alkalisch reagirende Salzlösungen. Zersetzung des kochenden Wassers durch Schwefel.

J. de Girard (Compt. rend. t. LVI, p. 797) macht er diesen Gegenstand folgende Mittheilungen:

1) Wirkung des Schwefels auf Lösung von pyrophosorsaurem Natron. In einem geschlossenen Apparat, der so gerichtet war, dass die entstehenden Verbindungen nicht tgerissen und die etwa sich entwickelnden Gase gesammelt rden konnten, liess man pyrophosphorsaures Natron in asser gelöst (5 Grm. Salz auf 150 Wasser) mit gut geschenen Schwefelblumen kochen. Die Flüssigkeit färbte h rasch dunkel röthlichbraun in Folge der Bildung eines ysulfürs. Das Kochen wurde während mehrerer Stunden tgesetzt, wobei sich reichlich Schwefelwasserstoff entwickelte d man viel Schwefelblei erhielt. Allmählich entfärbte sich Flüssigkeit vollständig, während sie noch Schwefelsserstoff entwickelte. Zu dieser Zeit wurde der Versuch endigt und der überschüssige Schwefel, der eine eigentmliche Farbe angenommen hatte, abfiltrirt. Zur Analyse Flüssigkeit, in welcher nur unterschwefligsaures Natron d ein Salz der Pyrophosphorsäure oder einer Modification selben vorhanden sein konnte, wurde dieselbe so lange Silberlösung versetzt als der anfangs weisse Niederschlag ch Umwandlung in Schwefelsilber schwarz wurde; nach tration desselben gab die Flüssigkeit einen gelben Nieschlag von phosphorsaurem Silberoxyd.

Dieser Versuch zeigt daher 3 Reactionen: 1) die Wirng des Schwefels auf das pyrophosphorsaure Natron in



Das anfangs entstehende Polysulfur zer
Schwefelwasserstoffentwickelung wieder, di
färbt sich, wird vollständig neutral und
unterschwefligsaures Natron.

Unter denselben Umständen zersetzt
felnatrium allein das Wasser, wie durch
von Schwefelwasserstoff angedeutet wird.

Die beiden letzten Versuche liessen den
dass der Schwefel selbst fähig sei das Wa
zersetzen.

3) Wirkung des Schwefels auf kochen
Schwefelblumen wurden sehr vorsichtig, an
dem, dann mit kaltem Wasser gewaschen
feucht, mit Wasser zum Sieden gebracht.
sich reichlich Schwefelwasserstoff, das Dest
und wurde durch Bleilösung gefällt, und n
Einleiten des nicht absorbirten Gases in
reichlichen Niederschlag von Schwefelblei.

Der Schwefel ist also fähig, sowohl Po
im freien Zustande das Wasser bei 100° z

Der Verf. erwähnt noch, dass Plan
Pharm. t. VIII, 371) beim Erhitzen von Sch
Schwefelwasserstoff erhielt, die Bildung d

ıtrophyllit und Aegirin von Brevig in Norwegen.

Pisani (Compt. rend. t. LVI, p. 846) hat beide
lien aufs Neue untersucht und macht darüber folgende
lungen:

ɪr Astrophyllit, von Scheerer zuerst beschrieben,
Glimmer, der sich in einem Feldspath des Zirkon-
findet und begleitet ist von Catapleït, Aegirin und
Prismen von schwarzem Glimmer.

bildet sechsseitige Tafeln, die oft sehr in der Rich-
er kleinen Diagonale verlängert sind, zuweilen stern-
gruppirt, leicht nach der Basis spaltbar und in dün-
ittern durchscheinend. Farbe bronzegelb, das Pulver
Farbe des Mussivgoldes. Er ist sehr wenig elastisch;
= 3; Dichte 3,324. Vor dem Löthrohr leicht unter
hen schmelzbar zu schwarzem magnetischen Email.
da und Salpeter starke Manganreaction. Im Spectro-
iebt er die Linien des Kalks, Natrons, Kalis und
s. Salzsäure scheidet schuppige Kieselsäure daraus
Lösung giebt mit Zink oder Zinn erhitzt die Re-
der Titansäure.

e Zusammensetzung ist bis jetzt nur unvollkommen
t gewesen, v. Kobell hat kürzlich Titansäure darin
wiesen, der Verf. hat ausser dieser noch Zirkonerde
thion darin gefunden. Auffallend ist der geringe
an Thonerde und die grosse Menge Mangan und

sani erhielt bei der Analyse:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	33,23	17,72	21,87
Titansäure	7,09	2,80	
Zirkonerde	4,97	1,30	
Thonerde	4,00	1,86	12,87
Eisenoxyd	3,75	1,12	
Eisenoxydul	23,58	5,23	
Manganoxydul	9,90	2,22	
Kalk	1,13	0,32	
Magnesia	1,27	0,50	
Kali	5,82	0,98	
Natron	2,51	0,64	
Lithion	wenig		
Glühverlust	1,86		
	99,11		

Bekanntlich ist in den meisten Glimmern der Sauerstoff der Kieselsäure gewöhnlich gleich oder beinahe gleich dem der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ zusammengenommen; in diesem Glimmer dagegen übersteigt der Sauerstoffgehalt der Säure (Kieselsäure, Titansäure und Zirkonerde) den der Basen bedeutend; nimmt man dagegen an, dass die Titansäure und Zirkonerde als Sesquioxyde vorhanden seien, so beträgt der Sauerstoff der Kieselsäure 17,72, der aller Basen 16,87, und es steht hiernach der Astrophyllit in Beziehung zu anderen Glimmern.

Im Zirkon-Syenit von Berkevig bei Brevig findet sich ein Pyroxen in dunkelgrünen gewöhnlich gestreiften Prismen, begleitet von Cancrinit, Eläolith und verschiedenen anderen Mineralien derselben Localität. Dieser Pyroxen ist ziemlich leicht spaltbar nach *m* und *h'*, sein Pulver ist hellgrün, Dichte 3,464, vor dem Löthrohr leicht zu schwarzem Glas schmelzbar. Im Spectroskop giebt derselbe Natron und Kalk und wird von Salzsäure schwierig angegriffen.

Die Zusammensetzung ist fast dieselbe wie die des Aegirins von Brevig, der von Rammelsberg analysirt wurde, er enthält nur mehr Natron und weniger Kalk.

		Sauerstoff.			Verhältniss.
Kieselsäure	52,11	27,79			2
Thonerde	2,47	1,15	7,99		
Eisenoxyd	22,80	6,84			
Eisenoxydul	8,40	1,86		13,77	1
Kalk	2,60	0,74	5,88		
Magnesia	0,41	0,16			
Natron	12,10	3,12			
Glühverlust	0,30				
	101,19				

Dasselbe Verhältniss 2 : 1 des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen $\dot{R} + \dddot{R}$ zeigt der Arfvedsonit von Grönland, der auch fast die gleiche Zusammensetzung wie der Aegirin von Barkevig hat, nur zeigt ersterer die Spaltbarkeit des Amphibols, letzterer die des Pyroxens.

) Ueber die Reactionen und die Bildung der Polythionsäuren.

Von G. Chancel und E. Diacon.

(Compt. rend. t. LVI, p. 710.)

Pentathionsäure. Wir haben zu der von Wackenroder ıgegebenen Methode für die Darstellung dieser Säure ›ine wesentlichen Abänderungen anzugeben, haben aber ıdere Bedingungen gefunden, unter denen sich die Säure ldet. So liefert die Zersetzung der unterschwefligsauren ılze durch Säuren nicht blos Schwefel und schweflige iure, sondern auch Pentathionsäure, wie wir bei Zersetzunɜn des unterschwefligsauren Baryts mit verdünnter Schwelsäure fanden.

Die hauptsächlichsten Reactionen, welche wir fanden, ıd folgende:

Schwefelwasserstoff zersetzt die Säure langsam unter bscheidung von Schwefel.

Kali giebt in den Lösungen der Säure fast augenblick·h einen Niederschlag von Schwefel; eine Reaction, durch elche die Pentathionsäure leicht von der Tetrathionsäure ıterschieden werden kann, weil auf letztere Kali nicht ıwirkt.

Bleiüberoxyd verwandelt in der Wärme die Pentaionsäure vollständig in Tetrathionsäure:

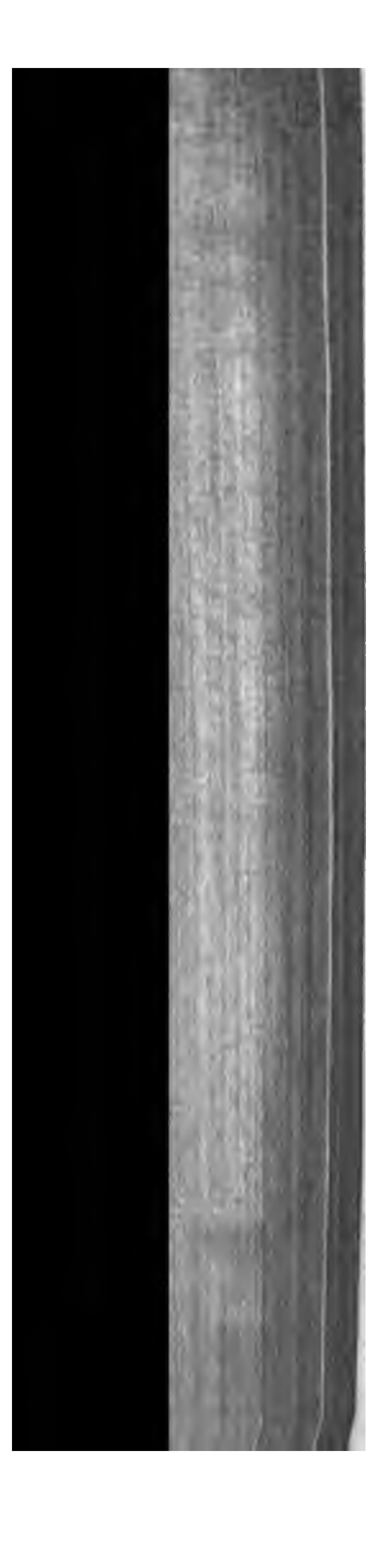
$$4.S_5O_5 + 5.PbO_2 = 5(PbO, S_4O_5).$$

Einfach-Schwefelkalium giebt einen Niederschlag von :hwefel unter Bildung von unterschwefligsaurem Salz.

Die Pentathionsäure ist also charakterisirt durch den lben Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, e Abscheidung von Schwefel durch Kali und die Anɜsenheit von Blei in der Lösung nach Behandlung derlben mit Bleiüberoxyd in der Wärme.

Tetrathionsäure. Zu der bekannten Darstellungsmethode eser Säure fügen wir noch folgende Reactionen hinzu, mit ülfe deren die Säure leicht zu erhalten ist.

Wenn man geeignete Mengen von unterschwefligsaurem aryt und schwefelsaurem Kupferoxyd auf einander wirken



lässt, so erhält man rasch eine
thionsaures Kupferoxydul enthä
der Kälte wenig beständig, du
um in Schwefelkupfer und Sch

$Cu_2O, S_4O_5 = 2.C$

Tetrathionsaures Kupferoxy
selben Umständen nicht so.

Man kann diese Säure auch
Zufügen von Schwefelsäure zu
schwefligsaurem Bleioxyd und B
suspendirt:

$2.PbO, S_2O_2 + PbO_2 + 2.SO_3$

Eine ähnliche Reaction tr
ryumüberoxyd statt des Bleiüb
irgend einem Hyposulfit und e

Man erhält die Säure auch
den Bleiüberoxyd auf Pentathi
einiger Zeit enthält die Lösun
oxyd, das durch Zersetzung
Säure liefert.

Die Säure zeigt folgende
Einfach-Schwefelkalium gie
einen Niederschlag von Schwe
Salz: $KO, S_4O_5 + KS = 2.KO,$

Schwefelsaures Kupferoxyd
trathionsauren Salzen kein Schw
Niederschlag von Schwefel un
Wirkung auf Bleiüberoxyd. I
gelbe Niederschlag mit salpet
sind charakteristisch für diese

Trithionsäure. Für die Dar
man bis jetzt kein rationelles
verläuft nach der Gleichung:

$KS + 2(KO, 2.SO_2) + 4$

Man bereitet aus 2 Th.
schwefliger Säure Bisulfit und
Schwefelkalium, giesst ersteres
und schüttelt die Mischung an
wärmt sich, es scheidet sich a

endigt die Operation durch Einleiten von schwefliger
ure bis diese nicht mehr aufgenommen wird.

Um das Salz krystallisirt zu erhalten, muss man die
isung rasch abdampfen, indem man sie in dünner Schicht
f flachen Gefässen ausbreitet, den Rückstand in Wasser
n 60° löst, etwas Alkohol zusetzt, filtrirt und dem Er-
lten überlässt. Das Salz krystallisirt in kleinen Prismen.

Die Salze geben beim Kochen mit schwefelsaurem
ıpferoxyd Schwefelkupfer und schweflige Säure.

Einfach-Schwefelkalium wandelt dieselbe in Hyposul-
e um, ohne Schwefelabscheidung:

$$KO, S_3O_5 + KS = 2.KO, S_2O_2.$$

Charakteristisch für diese Säure ist der schwarze Nie-
rschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und das
erhalten gegen schwefelsaures Kupferoxyd und Schwefel-
ılium.

Die Umwandlung des Aldehyds und Acetons in die entsprechenden Alkohole

lang Lorin (Compt. rend. t. LVI, p. 845) bei Anwendung
n aus Ammoniak und Zink entwickeltem Wasserstoff.

Der Verf. brachte trocknes Aldehydammoniak mit
ssriger Lösung von Ammoniak und kleinen Zinkstück-
n in Berührung und liess die Entwickelung des Wasser-
ffs unter schwachem Druck bei 30—40° vor sich gehen.
e Flüssigkeit wurde filtrirt und zur Hälfte abdestillirt,
s Destillat mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und
on wieder der 4. Theil im Wasserbad abdestillirt. Koh-
saures Kali schied hieraus eine Schicht einer entzünd-
en Flüssigkeit ab, die mit Schwefelsäure ölbildendes
s, mit essigsaurem Natron und Schwefelsäure Essigäther
b, kurz alle Eigenschaften des gewöhnlichen Alkohol
sass.

Gut gereinigtes Aceton, im freien Zustande ebenso be-
ndelt gab Propylalkohol.

Es entstand bei diesen Versuchen aber nur $\frac{1}{15}$ der
nge Alkohol, die bei vollständiger Umwandlung des Al-
hyds oder Acetons sich hätte bilden müssen, da der



Alkohol und mit Kalk alkalische entzün
gaben.

Nach demselben Verfahren lässt sich au
in Anilin überführen.

7) Wirkung der Wärme auf Alde

Reines Aldehyd während 100 Stunden a
zersetzt sich nach Berthelot (Compt. rend.
vollständig. Es entwickelt sich kein Gas, da
Wasser und ein harzähnliches Product, dess
setzung einem Gemisch entspricht von poly
wasserstoffen $n(C_4H_2)$, ähnlich oder identisch
welche bei Zersetzung des Acetylalkohols und
Chlorzink entstehen. Neben den genannten
det sich eine kleine Menge Alkohol und eine
Essigsäure zu sein scheint:

$$2.C_4H_4O_2 + H_2O_2 = C_4H_6O_2 + C_4H$$

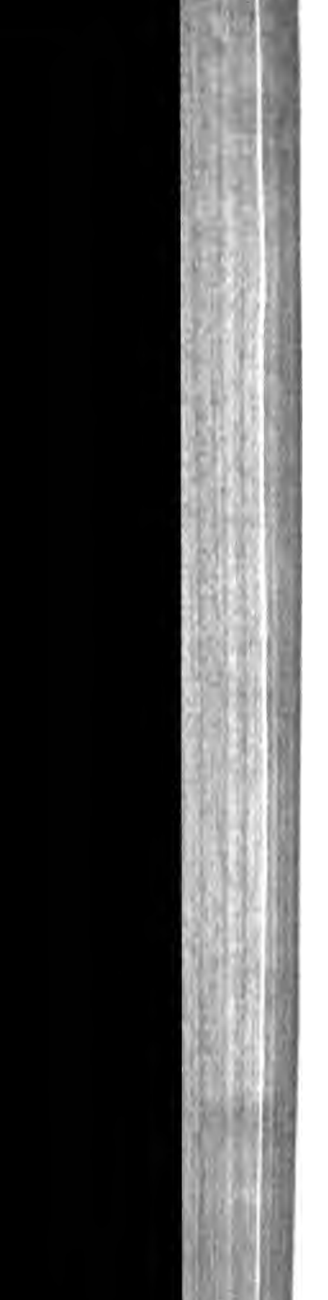
8) Neue Beobachtungen über den E

3) Die concentrirte wässrige Lösung absorbirt in Be-
rung mit Platinschwarz so energisch Sauerstoff, dass die
se zur Entzündung kommt. Eine verdünntere Lösung
t keine so lebhafte Absorption, es entsteht dabei eine
re, die der von Gorup aus Mannit erhaltenen ähnlich
(s. dies. Journ. LXXXIV, 462). Der Verf. wird die-
e näher untersuchen.

4) Das in einer früheren Mittheilung des Verf. (s. dies.
rn. LXXXVIII, 256) erwähnte Product, welches bei
wirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Ery-
t entsteht und die Zusammensetzung des Butyljodürs
, hat derselbe nunmehr näher untersucht und mit dem
logen Derivate des durch Gährung erhaltenen Butyl-
hols verglichen, wozu er besonders durch die neueren
eiten von Würtz über die Isomeren des Butylalkohols
anlasst wurde.

Das erhaltene Jodür reagirt so energisch auf essigsaures
eroxyd, dass man kaum Zeit hat, die Röhre zuzuschmel-
. Es entsteht Jodsilber unter Entwickelung von sehr
Wärme. Nach beendigter Reaction enthält die Röhre
i Flüssigkeiten, die eine siedet bei 5° und scheint haupt-
hlich Butylen zu sein, die andere erst bei 111—113°,
ht angenehm, ist leichter als Wasser und hat die Zu-
mensetzung des essigsauren Butyls. Letzteres giebt
Verseifung mit Kali eine zwischen 107 und 109°
ende Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung wie
ylalkohol. Diese Verbindung muss aber als identisch
t mit dem durch Gährung entstehenden, sondern mit
vom Butylen abstammenden Butylalkohol angesehen
len, denn es existiren zwischen ihr und dem durch Gäh-
gebildeten Alkohol dieselben Verschiedenheiten wie
Würtz zwischen dem Amylenhydrat und dem Amyl-
hol aufgefunden hat.

Brom reagirt auf den Alkohol in der That energisch
gewöhnlicher Temperatur, er absorbirt Jodwasserstoff-
in beträchtlichen Mengen bei 0° und scheidet bei Zu-
von etwas Wasser eine Flüssigkeit ab, die alle Eigen-
ften des ursprünglichen Jodürs hat. Der durch Gährung





entstandene Butylalkohol verhält si(
lung anders.

5) Der Erythrit entsteht imn
Erythrinsäure durch Alkalien, gleich
und Kohlensäure, die sich mit de
Reaction tritt nur in der Wärme
nebenbei eine ziemliche Menge ei
in Folge der theilweisen Oxydatio
rung mit der Luft und dem Alka
Bildung dieser Substanz, wenn me
gehaltener Luft vornimmt.

Die vollständig gewaschene u
Erythrinsäure wird in einem eise
etwas grösseren als zur Zersetzun
während 2 Stunden auf ungefähr
wandlung ist alsdann vollständig;
sauren Kalk ab und concentrirt etw
nass war. Beim Erkalten scheidet si
Krystallen ab. Die Mutterlauge, w
und sämmtlichen Erythrit enthält, w
beim Erkalten zur krystallinischen M
Aether das Orcin vom Erythrit get

9) Darstellung des Zinkäthy

Unter den verschiedenen für di
äthyls vorgeschlagenen Mischungsv
natriums haben Rieth und Beilst
Pharm. CXXVI, 248) die Proportion
Natrium als die zweckmässigste e
einem eisernen Tiegel das Zink zu
und setzt dann das Natrium hinzu.
wirkung und Umrühren giesst ma
hessischen Tiegel, der mit Sand umg
steht, lässt erkalten und zerschläg
dem Aeusseren der Legirung befi
wird abgeschabt und weiter verwen

in Wasser geworfen, um den Rest anhängenden Natriums wegzuschaffen und dann mit Fliesspapier getrocknet.

Wenn man 5 Th. Zink auf 1 Th. Natrium anwendet, indet sich zwar kein freies Natrium mehr vor, aber die Legirung ist alsdann sehr zähe und schwer zerreiblich, während die mit 4 Th. Zink und 1 Th. Natrium bereitete leicht pulverisirbar ist.

Zur Zersetzung des Jodäthyls nimmt man 1 Th. der gepulverten (mit etwas trocknem Sand vermischten Legirung auf 1 Th. Jodäthyl und der Process ist beendet, wenn der Kolbeninhalt zu dem festen Doppelsalz von Jodäthyl-Zinkäthyl erstarrt. Da das Zinkäthylgas leicht die Kautschukröhren zerstört, so muss man sie einfetten und ein Stück Glasrohr darüber ziehen, was überdiess rathsam ist, weil das Gas eine hohe Quecksilberschicht zu passiren hat.

Zur Gewinnung des Jodäthyls halten die Verf. (ibid. p. 250) Personne's Methode (s. dies. Journ. LXXXIII, 379) am geeignetsten, nur mit einigen Ersparniss herbeiführenden Abänderungen.

Man übergiesse in einer mit Kühler verbundenen Retorte 10 Th. rothen Phosphor mit 50 Th. Alkohol von 0,83 spec. Gew. und trage portionsweise 100 Th. trocknes Jod ein, was ziemlich rasch geschehen kann. Nachdem die Mischung 24 Stunden kühl gestanden hat, wird das Jodäthyl abdestillirt. Das Destillat versetzt man mit etwas Natronlauge und reinigt das abgehobene Jodäthyl auf bekannte Art. Die Ausbeute entspricht bis auf kleinen Verlust der Theorie. Der Retortenrückstand enthält noch etwas Phosphor, der gewaschen und bei einer nächsten Darstellung mit verwendet wird.

---

10) Directe Bildung des Acetals.

Wenn eine bedeutende Menge roher Spiritus durch Kohle filtrirt und auf einmal in Colonnenapparaten destillirt wird, erscheint zwischen dem Weingeist und Fuselöl eine etwas bräunliche Flüssigkeit, die aus Alkohol, Essigsäure, Essigäther, Aldehyd und Acetal besteht. Das Nebeneinandervorkommen dieser Körper veranlasste A. Geuther und

Alsberg (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 62) zu Versuchen über die Bildung des Acetals, dessen rationelle Zusammensetzung sich auf Grund der jüngsten Versuche wohl als eine aus Aldehyd und Aether manifestirt hatte.

Unter der Voraussetzung, dass das in jener Flüssigkeit vorhandene Acetal erst entstand, nachdem Aldehyd und Essigsäure sich gebildet hatten, liessen die Verf. einerseits Aldehyd auf Alkohol theils allein, theils unter Zusatz von Essigsäure, andererseits Aldehyd auf Essigäther einwirken. Das Resultat dieser Versuche, in denen die Gemische sowohl kalt als bei 100° in zugeschmolzenen Röhren sich befanden, war folgendes:

Aus Aldehyd und Essigäther bildete sich gar kein Acetal, aus den beiden anderen Gemischen dagegen ziemlich reichlich, namentlich aus dem von Alkohol, Aldehyd und Essigsäure. Versucht man letztere durch eine andere Säure, etwa Schwefel- oder Salzsäure zu ersetzen, so ist diess nicht vortheilhaft, die Menge des entstehenden Acetals ist dann weit geringer und wenn erwärmt wird, gleich Null.

Es wirkt also das Aldehyd wie starke Säuren auf Alkohol, indem es aus letzterem 1 At. Wasser austreibt und sich mit dem Aether verbindet. Auf diese Weise hoffen die Verf. auch die Acetale anderer Alkohole zu gewinnen.

---

11) Synthese der Leucinsäure. (?)

Eine Säure von der Zusammensetzung der Leucinsäure, deren Identität damit jedoch noch nicht ausser Zweifel ist, erhielt E. Frankland durch Zersetzung des Oxalsäureäthers mit Zinkäthyl (Proceed. of the royal Soc.).

Wird der Oxaläther mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Zinkäthyl gemischt, so steigt die Temperatur, es entwickeln sich viel Aethylen und Aethylwasserstoff als Producte einer secundären Zersetzung und schliesslich erhält man eine strohgelbe ölige Flüssigkeit, die bei 126° C. Nichts abgiebt.

Giebt man zu der abgekühlten Masse Wasser, so entweicht viel Aethylwasserstoff und im Wasserbad gehen

wässriger Weingeist und eine ölartige Substanz über, von welcher man noch mehr bei Destillation im Sandbad erhält. Diese ist der Aether der Leucinsäure

$$C_{16}H_{16}O_6 = C_4H_5O, C_{12}H_{11}O_5.$$

Derselbe ist farblos, ölig, von durchdringend ätherartigem Geruch und scharfem Geschmack, von 0,9613 spec. Gew. bei $+18,7^0$ C. und 175^0 C. Siedepunkt. Dampfdichte 5,241, berechnet auf 2 Vol. 5,528.

Durch Barythydrat oder Kalilauge zersetzt sich der leucinsaure Aether sehr leicht, Alkohol entweicht und man erhält die betreffenden Salze der Säure. Aus dem Barytsalz lässt sich die Säure leicht isoliren. Sie ist stark sauer, leicht löslich in Wasser und Alkohol, in kochendem Wasser unzersetzlich und kaum flüchtig.

Alle Salze der Leucinsäure scheinen in Wasser löslich zu sein, das Barytsalz ist krystallisirbar, das Kalisalz seifenartig.

---

12) Zersetzungen des Kryoliths.

In grossem Ueberschuss verdünnter heisser Natronlauge gelöster Kryolith wird nach Dr. L. Schuch (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXVI, 106) durch Kohlensäure als solcher wieder ausgefällt. Wird aber der Kryolith mit concentrirter Natronlauge gekocht, so bleibt Fluornatrium grösstentheils ungelöst und die Thonerde geht in Lösung. Man kann nach Abgiessen der Lösung das Fluornatrium von dem unzersetzten Kryolith mit Wasser auskochen, filtriren und eindampfen in Salzkrusten gewinnen. Es krystallisirt in Oktaëdern, wenn die Lösung kohlensaures Natron enthält, sonst in Würfeln. In heissem wie kaltem Wasser löst es sich gleich und braucht 25 Th. Wasser zu seiner Lösung. Etwaigen Thonerdegehalt der Lösung kann man durch vorsichtigen Zusatz kieselsauren Natrons entfernen, einen Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure.

Aus fein zerriebenem Kryolith lässt sich durch Weissglühen im Platingefäss und Zuleiten von Wasserdampf alles Fluor und Natrium entziehen, so dass nur reine Thonerde

in weissen hexagonalen Blättchen zurückbleibt. Eben verhält sich reines sublimirtes Fluoraluminium.

13) Die Mineralquelle von Boulou

im Ost-Pyrenäendepartement, welche zuerst von d'Angl 1833 untersucht worden ist, hat A. Béchamp neuerdi analysirt und folgende Resultate erhalten:

Temperatur des Wassers 17,5°; spec. Gew. bei 15° 1,0052. 1 Liter gab 4,71 Grm. bei 130° getrockneten Rü stand.

In 1000 C.C. enthält das Wasser:

	Grm.
Kohlensäure	5,50170
Schwefelsäure	0,00520
Salpetersäure	Spur
Arsensäure	Spur
Phosphorsäure	0,00087
Borsäure	Spur
Kieselsäure	0,07850
Chlorwasserstoffsäure	8,54930
Kali	0,04189
Natron	1,84172
Lithion	Spur
Kalk	0,51000
Magnesia	0,16700
Thonerde	0,00130
Eisenoxyd	0,00680
Manganoxydul	0,00080
Kupferoxyd	0,00015
Kobalt, Nickeloxyd	Spur
Schwefelsauren Baryt	0,00220
Organische Substanz	Spur
	8,70763

Das Wasser hat also fast dieselbe Zusammensetz wie das von Vichy nach Bouquet's Analyse. Es entl nur mehr Kohlensäure, Kalk und Mangan, dagegen weni Natron und Arsenik als dieses. Jod, Brom und Chlor kon durch die genauesten Methoden nicht im Wasser von Bou nachgewiesen werden.

VIII.
.e Beiträge zur Chemie der Platinmetalle.

Von
Dr. C. Claus.

ı Auszuge aus d. *Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg. T. V.*)

(Schluss von Bd. LXXXV, p. 129—161.)

Ueber das Osmium.

Bei meinen Arbeiten über die Platinmetalle hat mich
Osmium, seiner grossen chemischen Aehnlichkeit wegen
dem Ruthenium, besonders interessirt, und ich habe
r alles was bisher über diesen Gegenstand von anderen
nikern beobachtet und untersucht worden, nachgearbei-
alle bekannten Verbindungen darzustellen und die
ten von ihnen zu analysiren versucht, um Anhaltspunkte
Analogien für die von mir bisher studirten Metalle und
lie schwer zu entwirrenden Verbindungen des Ruthens,
Iridiums und des Rhodiums zu gewinnen, um endlich
klaren Anschauung ihres gemeinsamen und speciellen
altens zu gelangen. Alles was in neuerer Zeit von
my, Fritzsche und Struve, Martius und Gibbs
das Osmium gefördert worden, hat sich auch bei
en Arbeiten als bewährt ergeben, nur mit der Haupt-
it über dieses Metall, nämlich mit der des berühmten
zelius, konnte ich in vielen Fällen meine Erfahrungen
; in Einklang bringen, und es blieb daher eine schwie-
Arbeit übrig, namentlich eine umsichtige Wiederholung
seiner über das Osmium angestellten Versuche. Es
mir daher sehr willkommen, dass ein junger, geschick-
Chemiker, Herr Jacoby, behufs einer Inauguralarbeit,
erbot, einen wichtigen Theil dieser Arbeit zu über-
nen. Diese Arbeit, die Analysen für theils von ihm,
s von mir dargestellte Verbindungen hat Herr Jacoby
grosser Geschicklichkeit und vielem Scharfsinn selbst-
dig zu Stande gebracht, so dass er sie zu einer in
scher Sprache verfassten Monographie über das Os-

mium benutzen konnte, in welcher
rungen mit denen anderer Chemik
aber diese Arbeit im Zusammenhaı
Erfahrungen einen wesentlichen The
über die Platinmetalle bildet, so e
neueren Thatsachen, mit Ausschlus
vorzulegen, mit dem Bemerken, d
schen Thatsachen von Herrn Jaco
aber selbstständig bearbeitet habe.

Bevor ich aber in die Einzeln
mir erlaubt, einige Worte über die
handelnde grosse Arbeit von Ber
zur Zeit da diese Arbeit veröffentli
von den Platinmetallen nicht viel
stirten. Es wurde daher die umfas
zelius, in welcher er die wichtigs
Metalle mit grosser Klarheit entw
Platinerze auf sichere Principien
ganze grosse Feld auf so geistr
hat, mit allgemeiner Anerkennung
jener Zeit die Resultate von Be
bare Thatsachen in der Chemie
Abhandlungen von Berzelius, so
heit der Darstellung und der Cons
gen vollkommen befriedigt; geht
das Einzelne ein, sondert man
dem bloss Erschlossenen, so bemer
stellung der Verbindungsverhältniss
metalle mehr auf Analogien, nicht
stehenden, sondern mit noch unsiche
det ist, als auf sicherer analytisc
Lehre über das Iridium beruht ledi
exacte Analysen constatirten Thats
der Analogie des Iridiums mit dem
Rhodium entnommen. Dieses Schw
tritt aber besonders in der Lehre
weil diese sich grösstentheils aus
Iridium entwickelt hat, dem Metall
verhältnisse am unsichersten bestir

das hier Gesagte zu erhärten, verweise ich auf die Abhandlungen von Berzelius. Er stellt 5 Oxydationsstufen des Osmiums auf, nämlich: Oxydul OsO, Sesquioxydul Os_2O_3, Oxyd OsO_2, Sesquioxyd OsO_3 (als basisches Oxyd) und Osmiumsäure OsO_4; er nimmt ferner 4 Chlorstufen an: $OsCl$, Os_2Cl_3, $OsCl_2$, $OsCl_3$. Von diesen 9 Verbindungen (die vielen anderen hier nicht aufgezählten mit einbegriffen) sind nur zwei, die Osmiumsäure und das Doppelsalz des Kaliums $= KCl, OsCl_2$ wirklich analysirt worden, alles Uebrige ist theoretische Combination, der Analogie mit dem Iridium entnommen. Namentlich ist die grüne Verbindung, welche Berzelius durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Osmium erhielt, nur deswegen für das Osmiumchlorür angesehen worden, weil es wie das von ihm dargestellte Iridiumchlorür*) eine *grüne* Farbe hatte und sich unter ähnlichen Bedingungen bildete wie dieses; aber dieses grüne Iridiumchlorür hat sich später als ein Sesquichlorür, Ir_2Cl_3, herausgestellt. Auf ähnlicher Grundlage beruht die Bestimmung des Osmiumsesquichlorürs $= Os_2Cl_3$; nicht eine Analyse, sondern die *braune* Farbe hat ihm seine Zusammensetzung vindicirt, weil Berzelius ein braunes Iridiumsalz für dessen Sesquichlorür angesehen hatte, das aber in der That gar kein Iridium enthielt, sondern das Doppelsalz des Ruthensesquichlorürs war, während die Iridiumsesquichlorürsalze zweifellos hellolivengrün sind. Die *braune* Farbe eines Oxydes, das Berzelius durch Einwirkung von Ammoniak auf Osmiumsäure erhielt, bewog ihn, dieses für ein Osmiumsesquioxydul-Ammoniak zu halten, um so mehr, da es in Salzsäure gelöst ein braunes Salz lieferte, welches er für das Doppelsalz von Sesquichlorür mit Chlorammonium aufstellte. Endlich erhielt Berzelius ein rosenrothes Osmiumsalz, das ihm das Sesquichlorid des Osmiums zu sein schien, wobei ihn abermals die Farbe geleitet hatte, da er ein ähnliches Iridiumsalz zufällig erhalten hatte, welchem er den Namen eines Sesquichlorides von folgender

*) Die Annahme einer grünen Chlorürverbindung des Iridiums hatte ihre Analogie in dem graugrünen Platinchlorür, welches auf trocknem Wege durch Erhitzen des Platinchlorids erhalten wird.

Zusammensetzung = $IrCl_3$ gab. A
Berzelius mit einer ihm damals u
des Ruthens zu thun, mit dem ros
salze KCl, $RuCl_2$. Das hier Angef
den Beweis liefern, dass nicht alles
mium so fest steht, als man es bish
daher unser Unternehmen ein gen
Wir haben eine sichere Basis für
Kenntniss des Rutheniums, aus dess
thümer von Berzelius hervorgega
wir müssen bekennen, dass wir nich
auf analytischer Basis begründen ko
mussten zu Analogien unsere Zuflu
Schwierigkeiten sind bei den Analy
dungen so gross, dass erst bei gena
diesem merkwürdigen Metalle in s
aufgefunden sein werden, auf deren
Sicherheit wird verlassen können.

So viel glaubte ich vorausschick
verhüten, dass unsere Arbeit im A
sen Autorität wie die von Berzeli
geschoben werde.

I. Ueber das Chlorür und Oxy

Die Versuche von Berzelius
und das daraus dargestellte Oxydul
rigen Umsicht nachgemacht und Re
von den älteren Versuchen bedeut
dabei auf folgende Umstände beson
men. Da das Osmium in höherer
atmosphärischer Luft zu Osmiumsäu
Wasserdämpfe zerlegt und mit de
ebenfalls OsO_4 bildet, so muss Sorg
den, dass das zu diesem Versuch ve
kommen trocken sei, indem man es
dann durch 2 oder 3 mit Chlorcalc
Röhren streichen lässt; es muss fer
Apparate durch Chlorgas verdrängt
Röhre mit Osmium erhitzt. Aber

hend, da das frisch durch H reducirte Osmiumpulver
s etwas Wasser enthält, das sich beim Herausnehmen
dem Reductionsapparate an der Luft bildet. Man er-
t daher das Metall erst schwach im Chlorstrome und
ernt durch Austreiben alles sich dabei ansammelnde
sser aus der Röhre; aber ganz vollständig gelingt das
treiben des Wassers aus dem Metallpulver nicht, ein
ner Antheil bleibt zurück, welcher erst entweicht, wenn
Chlor auf das-Metall einzuwirken beginnt. Die ersten
heile der sich bildenden Chlorverbindung des Osmiums
heinen chromgrün gefärbt; es bildet sich aber nur eine
r davon, denn gleich darauf erfolgt ein dichter schwarzer
lug, welcher sich dem Metall zunächst ansetzt; später
t ein geringer Antheil eines mennigrothen Anfluges,
as entfernter von der Hitzequelle. Diese Anflüge sind
ıt krystallinisch und bilden eine nur dünne Schicht an
Röhrenwand, sie sind compact und undurchsichtig. Nach
ger Zeit, nach Maassgabe des Compacterwerdens des
ıiumpulvers durch die Hitze, hört die Bildung von Chlo-
n gänzlich auf. Man thut wohl, den Versuch bald zu
erbrechen, weil bei längerer Einwirkung des Chlors auf
schwarze Verbindung diese zum Theil leicht in die
ınigrothe übergehen könnte. Die Ausbeute ist sehr ge-
ing, aus einem Gramme Metall erhält man 0,060—0,100
n. jener beiden Chlorverbindungen. Das scheinbar un-
egriffene Metall ist grau von Farbe, enthält aber dessen
eachtet etwas Osmiumchlorid, das von Wasser mit hell-
ber Farbe angezogen werden kann. Unter diesen Be-
gungen bildet sich, mit Ausnahme des ersten sehr ge-
fügigen Productes, keine Spur einer *grünen* Verbindung,
h eine weissgelbe Substanz, welche bei den Versuchen
Berzelius aufgetreten war. Dieser Versuch ist meh-
Mal wiederholt worden, theils von Herrn Jacoby,
ils von mir, stets mit gleichem Erfolge. Operirt man
r mit feuchtem Chlorgase, so treten alle Erscheinungen
, welche von Berzelius angegeben werden. Man er-
t kein schwarzes Sublimat, sondern als Hauptproduct
chromgrüne krystallinische Substanz, nur wenig von
mennigrothen Anfluge und endlich auch etwas von

Chlorgas gelblich gefärbte Osmiumsäure. Die Ausbeute war bedeutender als im ersten Versuche, wenn gleich im Ganzen eine geringe. Das metallisch unaufgeschlossene Osmium hatte eine braune Farbe und enthielt 20 p.C. Osmiumchlorid, welches durch Wasser ausgezogen werden konnte.

Diese Erscheinungen lassen sich deuten, wenn man zuvörderst mit den Farben der verschiedenen Chlorstufen des Osmiums bekannt ist und ihr eigenthümliches Verhalten gegen Wasser erprobt hat. Das Chlorür des Osmiums ist in fester Form schwarzblau, in Lösung dunkelviolettblau; das Sesquichlorür rothbraun, in Lösung rosenroth; das Chlorid mennigroth, in Lösung citronengelb. Werden Chlorid und Chlorür gemengt in Wasser gelöst, so erhält man eine schöne *chromgrüne* Lösung, eine Mischfarbe von gelb und blau.

Wenden wir diese Thatsachen zur Erklärung der Erscheinungen bei der Einwirkung des vollkommen trocknen Chlorgases auf erhitztes Osmium an, so sehen wir, dass sich dabei nur zwei Producte, nämlich das schwarzblaue Chlorür und das mennigrothe Chlorid, bilden, von denen das letztere der flüchtigere Antheil ist. Dem Osmium analog, jedoch nicht gleich, verhält sich das Ruthen bei gleicher Behandlungsweise. Es bildet sich das flüchtigere Sesquichlorür von Saffranfarbe und das Metall geht in das blauschwarze unlösliche Chlorür über. Von Interesse ist das Verhalten des Gemenges dieser beiden Chlorstufen des Osmiums zu Wasser; ein Theil löst sich sehr rasch zu einer chromgrünen Flüssigkeit, zu einem Gemenge von blauem Chlorür und gelbem Chlorid (eine Mischfarbe) der andere Theil, der schwarzblau erscheinende Anflug, das Chlorür, löst sich später mit *indigoblauer* Farbe. Das Ganze aber zersetzt sich sehr rasch mit den Bestandtheilen des Wassers, indem es aus der grünblauen Farbe ins Purpurrothe (Uebergang in Sesquichlorür) sich umwandelt, endlich farblos wird und unter Freiwerden von Osmiumsäure und Salzsäure ein schwarzes Oxyd fallen lässt, ein Gemenge von Oxydul und Oxyd, das sich mit grüner Farbe in starker Salzsäure löst. Je verdünnter die Lösung ist, desto rascher zersetzt

sie sich. Gegenwart von Chlorkalium verhindert die Zersetzung, weil sich dabei die constanteren Doppelsalze bilden können.

Da die Ausbeute ungemein gering ist, so wurde die Analyse auf folgende Weise veranstaltet: der Theil der Röhre, welcher den bedeutenderen Antheil des Anfluges enthielt, wurde nach vorläufigem Hinaustreiben des Chlorgases durch trockne Kohlensäure abgeschnitten und gewogen, dann der Inhalt in Wasser gelöst und aus der Lösung die Salzsäure durch salpetersaures Silber herauspipettirt; darauf wurde die leere, getrocknete Röhre abermals gewogen. Der Unterechied der beiden Wägungen repräsentirte die Menge der zur Analyse verwendeten Substanz; von dieser die Menge des durchs Titriren erhaltenen Chlors abgezogen, giebt als Rest die Menge des Osmiums.

Zur Analyse waren nur 0,046 Grm. gekommen, welche 0,0158 Chlor enthielten. Dieses Factum entspricht einem Verhältniss von Osmium zu Chlor wie 2 : 3, also von gleichen Aequivalenten Chlorür und Chlorid, $OsCl + OsCl_2$.

Die grüne Verbindung lässt sich auf diese einfache Weise nicht analysiren, weil sie Wasser enthält und zudem noch Osmiumsäure.

Es ist hier freilich nicht die Existenz eines blauen Chlorürs von Osmium mit völliger Evidenz nachgewiesen, aber es ist entschieden der Beweis geliefert, dass die grüne wasserhaltige Verbindung von Berzelius kein Osmiumchlorür sein kann, da sie aus dem Chlorid durch Wasseraufnahme entstanden ist. Für die Existenz des blauen Chlorürs aber sprechen noch andere und zwar folgende Thatsachen:

1) Es existirt ein wasserleeres *Oxydul des Osmiums* OsO.

Dieses Oxydul habe ich aus einem schon seit längerer Zeit dargestellten Doppelsalze des Osmiums $= 3.KO, SO_2 + OsO, 2.SO_2 + 5.HO$*) gwonnen, indem ich es mit kohlensaurem Natron gemischt im Kohlensäurestrome bis zur Zersetzung erhitzte und dann das Salz durch Auslaugen

*) Berzelius, Jahresbericht. Herausgegeben von Svanberg, 1849, p. 77.

auszog. Das Oxydul war grauschwarz, leider unlöslich in Säuren.

Die Analyse gab sehr genaue Resultate für die Formel des Oxyduls.

2) Herr Jacoby hat das Oxydul aus dem wasserleeren *indigoblauen* schwefligsauren Osmiumoxydul, einem Salze, das später beschrieben werden soll, auf ähnliche Weise wie oben angegeben worden, dargestellt und analysirt.

0,500 Grm. dieses Oxyduls gaben 0,463 Grm. Osmium und 0,037 Grm. Sauerstoff.

Die Formel OsO fordert in 100 Theilen:

		Nach Rechnung.		Nach d. Analyse.	
Os	99,7	Os	92,6	Os	92,6
O	8	O	7,4	O	7,4
	107,7		100,0		100,0

Auch das auf diese Weise dargestellte Oxydul ist unlöslich in Säuren, da es aber aus einem dunkelblauen Salze dargestellt worden, hat man ein Recht zu schliessen, dass auch das Chlorür blau sein muss.

3) Es existirt ein blauschwarzes *Oxydulhydrat* von der wahrscheinlichen Formel OsO,HO. Man erhält es, wenn man das erwähnte schwefligsaure blaue Salz in einer Röhre in einer Atmosphäre von CO_2 mit einer höchst concentrirten Kalilauge längere Zeit erhitzt. Wird das Oxyd möglichst vor Luft geschützt rasch mit heissem Wasser ausgewaschen und dann sogleich in Salzsäure gelöst, so erhält man eine tief indigoblaue Lösung des Chlorürs, welche sich aber nicht hält, sondern rasch violett, dann dunkelroth zu Sesquichlorür und endlich gelb zu Chlorid wird. Das Oxydulhydrat zieht eben so rasch wie das Eisenoxydulhydrat Sauerstoff aus der Luft an und geht in die höheren Oxyde über, eben so verhält sich das Chlorür. Gegenwart von Kali verzögert etwas die Oxydation. Ich habe schon zu wiederholten Malen auf die Aehnlichkeit des Verhaltens des Osmiums mit dem des Eisens aufmerksam gemacht und Martius hat sie ebenfalls als ganz unzweideutig bemerkt. Das Oxydulhydrat kann nicht zur Analyse getrocknet werden, denn im trocknen Zustande ist es theils in Sesquioxydul, theils in Oxyd übergegangen und löst sich nun mit

schmutzigrother Farbe in Salzsäure. Diese Facta haben vollkommene Beweiskraft für die Existenz eines

Blauen Chlorürs des Osmiums, OsCl, von dem wir freilich nichts mehr sagen können, als dass es dunkelblau, eben so gefärbt wie Ruthenchlorür ist, eben so unbeständig und begierig nach Sauerstoff und eben so schwierig darzustellen wie dieses. Ja, man kann sagen, dass in dieser Beziehung das pulverförmige Osmium sich den Alkalimetallen nähert, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil zu Osmiumsäure sich oxydirt und in Sauerstoffgas unter Funkensprühen bei nicht sehr hoher Temperatur verbrennt, während das compacte Metall zu den indifferentesten Metallen gehört.

Zu den Beweisen der Existenz des blauen Chlorürs kommt noch das hinzu, dass

1) reducirende Substanzen, wie Gerbsäure, das Chlorid und Sesquichlorür des Osmiums blau färben, was ebenfalls beim Ruthen stattfindet, dessen Sesquichlorür reducirt wird, wie durch Zink.

2) Die Reduction des Chlorids durch Ferrocyankalium zu blauem Chlorür.

3) Die Reduction des Sesquichlorürs und der Doppelsalze durch längeres Behandeln mit Alkohol. Diese blauen Verbindungen sind aber so unbeständig, dass wir bisher kein Mittel aufgefunden haben, es für die Analyse zu gewinnen. Der Zufall wird auch hier, wie so oft, auf den rechten Weg leiten.

4) Man könnte zu den Beweismitteln noch das von Martius dargestellte violettblaue Cyanür des Osmiums hinzurechnen, das er erhalten hat, indem er mit Salzsäure das farblose Osmiocyankalium zerlegte, oder die Osmiocyanwasserstoffsäure erhitzte. Aber ich fürchte, dass Martius sich geirrt hat. Es konnte dieser Körper eine Art Berlinerblau sein, bestehend aus Osmiumcyanür und Sesquicyanür, eben so wie der aus der Ferrocyanwasserstoffsäure sich bildende blaue Körper.

Von den Sauerstoffsalzen des Osmiumoxyduls kennen wir nur zwei:

1) Das schon oben erwähnte Doppelsalz $3.KO,SO_2 + OsO,2.SO_2 + 5.HO$, von weisser Farbe, dessen Charakteristik in meiner erwähnten Abhandlung zu finden ist; ferner das aus diesem Salze durch Salzsäure gewonnene gelbe Salz $3.KCl + OsO,2.SO_2$.

2) Das *schwefligsaure Osmiumoxydul*, OsO,SO_2, eine der interessantesten und wichtigsten Osmiumverbindungen, dessen Existenz uns die Darstellung des Chlorürs ermöglichte und das ein alter Bekannter aller Chemiker ist. Es ist nichts anderes als der blaue Körper, welcher sich bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Osmiumsäure bildet und welcher weder von Frémy noch Berzelius, die ihn unter Händen hatten, erkannt worden ist.

Wenn man eine nicht zu sehr verdünnte Lösung von Osmiumsäure in Wasser mit schwefliger Säure behandelt so wird die Lösung anfangs gelb, indem sich schwefligsaures Osmiumoxyd und freie SO_3 bilden (die schwefligsauren Salze der Oxyde der Platinmetalle sind ungemein feste Verbindungen, welche weder von Salzsäure noch Schwefelsäure, noch von Alkalien zerlegt werden), darauf wird die Flüssigkeit roth, unter Bildung von schwefligsaurem Sesquioxydul des Osmiums, endlich nimmt sie eine tief indigoblaue Farbe an und damit ist die Reaction beendigt: sie schreitet nicht weiter und es hat sich schwefligsaures Osmiumoxydul gebildet, dem freie Schwefelsäure hartnäckig anhaftet. Man kann, um die Verbindung zu gewinnen, fast bis zur Trockne abdampfen oder bis zu einem Grade, wo sich die blaue Verbindung als eine gallertartige Masse absondert, welche nun auf ein Filtrum gesammelt und ausgewaschen werden kann. Oder man fällt aus der Lösung beim Erwärmen mit schwefelsaurem Natron oder mit kohlensaurem Natron, welches keineswegs das Salz zersetzt; selbst Aetzkalilösung wirkt nicht zersetzend darauf ein. Manchmal, wenn man eine sehr starke Säure angewandt hat, setzt sich die Verbindung ohne weiteres von selbst während der Operation als blaue Gallerte ab. Das gute Auswaschen ist die Hauptsache zum Erzielen einer reinen Verbindung. Anfangs läuft das Wasser etwas blau ab bald aber farblos. Das Auswaschen erfordert fast eine

'oche bis keine Reaction des Wassers auf SO_3 mehr wahr-
·hmbar ist. Das Filtrum muss möglichst mit Wasch-
isser gefüllt sein. Versäumt man diesen Handgriff
ıd lässt ganz ablaufen, so dass der blaue Körper der
.nwirkung der Luft blosgelegt wird, so läuft beim er-
uerten Zusatz von Wasser dieses blaugefärbt durch und
agirt nun stärker als früher auf SO_3. Es wird nämlich
n Antheil des schwefligsauren Salzes zu schwefelsaurem
:ydirt, das leichtlöslich in Wasser ist. Nach dem Aus-
ıschen presst man das Salz zwischen viel Papier mög-
hst trocken aus, und trocknet es schnell in vielfach zu-
ımmengelegtem Papier im Trockenofen.

Es stellt ein schwarzblaues mattes Pulver dar, das in
›sem trocknen Zustande sich lange unverändert hält und
h nicht oxydirt. Hat man es nicht gut ausgewaschen,
dass es noch viel freie SO_3 enthält, so trocknet es zu
ıweren blauschwarzen Stücken von muschligem Bruche
d einem schwachen kupferfarbigen Metallglanze aus und
nelt dann dem feinen Indigo. Das Salz ist wasserleer.

Die Analyse hat folgende Resultate gegeben:

1 Grm. gab = 0,830 BaO, SO_3 = 0,228 SO_2.

1 Grm. gab = 0,839 BaO, SO_3 = 0,228 SO_2.

0,500 Grm. 0,355 Os, also 1 Grm. 0,710 Osmium.

Die Formel OsO, SO_2 fordert in 100 Theilen:

		Nach Rechnung.		Nach der Analyse.	
Os	99,7	Os	71,4	Os	71,00
O	8	O	5,7	O	—
SO_2	32	SO_2	22,9	SO_2	22,80
	139,7		100		

Das Salz ist, wie gesagt, unlöslich in Wasser, löst sich
er leicht und vollständig mit schön indigoblauer Farbe
Salzsäure, ohne sich jedoch zu zersetzen und schweflige
ure zu verlieren. Chlorbaryum trübt die Lösung nicht
geringsten, nur beim längeren Erhitzen tritt ein Zeit-
nkt ein, wo sich schwefelsaurer Baryt ausscheidet, das
lz zersetzt wird und zugleich der Geruch nach Osmium-
ıre wahrzunehmen ist. Das Salz hat ausserdem noch sehr
rkwürdige Eigenschaften, besonders charakteristisch ist
ıe Indifferenz gegen Alkalien, was ich schon früher bei

anderen schwefligsauren Salzen der Platinmetalle zu bemerken Gelegenheit gehabt habe, namentlich bei den Doppelsalzen des Iridiums, Platins und Rhodiums. Etwas ganz ähnliches zeigt sich bei der interessanten Reihe von Doppelsalzen, welche an Stelle der schwefligen Säure salpetrige Säure enthalten. Kohlensaures Kali zerlegt es eben so wenig wie Aetzkalilösung; sie schlagen es nur aus seiner Lösung in Säuren unzersetzt nieder. Nur beim Sieden des Salzes in sehr concentrirter Kalilösung scheidet sich das Oxydulhydrat ab und in der Lösung lässt sich dann die schweflige Säure nachweisen. Eben so sonderbar ist sein Verhalten in der Hitze. Berzelius, welcher dieses Verhalten untersuchte, glaubte, dass es zum Theil mit blauer Farbe sich verflüchtigte; das ist aber keineswegs der Fall, sondern es zerlegt sich dabei vollständig und seine Zersetzungsproducte regeneriren einen geringen Antheil der ursprünglichen Verbindung. Es zersetzt sich nämlich das Salz theils in Schwefelosmium, theils in Osmiumsäure und schweflige Säure, und die letzteren bilden im kälteren Theile der Röhre, in welcher der Versuch gemacht wird, wieder das schwefligsaure Osmiumoxydul. In dem Antheile schwefliger Säure, welche den Schwefel zur Bildung von Schwefelosmium hergiebt, und in dem Osmiumoxydule ist genug Sauerstoff vorhanden, um einen Antheil des Osmiums im Salze zu Osmiumsäure zu oxydiren, — aus $2(OsO, SO_2)$ können sich $OsS + OsO_4 + SO_2$ bilden.

II. Ueber Sesquichlorür und Sesquioxydul des Osmiums.

Berzelius glaubte, wie schon in der Einleitung zu dieser Abhandlung bemerkt worden, dass das aus Osmiumsäure durch Ammoniak gewonnene ammoniakhaltige braune Oxyd Sesquioxydul-Ammoniak sei, und dass die Lösung desselben in Salzsäure beim Abdampfen ein braunes Doppelsalz gegeben habe, auf welches er vorzugsweise die Existenz des braunen Sesquichlorürs begründete. Wir aber haben es als eine Chlorverbindung einer ammoniakalischen Osmiumbase erkannt, in welcher kein Sesquioxydul, sondern das Oxyd OsO_2 vorkommt.

Das Sesquichlorür befindet sich in den rosenrothen Salzen des Osmiums, welche von einigen Chemikern und

auch von Berzelius bemerkt, aber nicht erkannt wurden, letzterer hielt sie für Sesquichloridverbindungen ($OsCl_3$). Das reine Sesquichlorür wird wohl nicht leicht darstellbar sein, weil sich die einfachen Chloride dieses Metalles so ausserordentlich leicht zersetzen. Schon aus den ersten Versuchen beim Behandeln des Osmiums mit Chlor hat man gesehen, dass das blaue Chlorür und das grüne Gemenge von diesem mit Chlorid bei Gegenwart von Wasser leicht in das rosenrothe Sesquichlorür, dann in das gelbe Chlorid und endlich in Osmiumsäure und in ein Gemenge von schwarzen Oxyden zerlegt werden. Aber auch die Darstellung der mehr constanteren Doppelsalze unterliegt grossen Schwierigkeiten mit Ausnahme der Chloriddoppelsalze $MCl, OsCl_2$, welche leicht gewonnen werden können. In dieser Eigenthümlichkeit des Osmiums liegt der charakteristische Unterschied desselben von dem ihm so ähnlichen Ruthen; dieses giebt so ungemein leicht Sesquichlorür und nur sehr schwer und auf Umwegen das Chlorid $RuCl_2$, jenes auf directem Wege gleich dem Platin und Iridium stets das Chlorid, während die Darstellung des Sesquichlorürs des Osmiums zu den schwierigsten Aufgaben gehört, und es hat uns viel Zeit, Mühe und Verschwendung an Material gekostet, um nur geringe zur Analyse hinreichende Mengen dieser Verbindung darzustellen. Vergebens habe ich mit allen möglichen Reductionsmitteln das Chloriddoppelsalz in Sesquichlorür überzuführen gesucht, bis endlich der Zufall zu einer exacten stets mit Erfolg gekrönten Methode führte, wahrend die scheinbar sichersten Methoden uns im Stiche liessen. Zwar ist es mir gelungen durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Weingeist die gelbe Lösung des Chloriddoppelsalzes in die schön rothe des Sesquichlorürs umzuwandeln, aber es liess sich, der leichten Zersetzbarkeit wegen, aus dieser verdünnten Lösung kein zur Analyse brauchbares Salz gewinnen. Einmal gelang es mir beim Einleiten von Schwefelhydrogen in eine viel freie Salzsäure enthaltende Osmiumsäurelösung eine rosenrothe Lösung zu erhalten, welche mit einem Zusatze von Chlorammonium abgedampft eine geringe Menge eines sehr gut krystallisirten Doppelsalzes lieferte. Dieses

Salz, das analysirt wurde, war mi
für die Existenz der rothen Sesqui
mel ist $2.NH_4Cl + Os_2Cl_3$, also g
$2.NH_4Cl + Ru_2Cl_3$.

Herr Jacoby hatte ferner di
dass wenn man bei der Darstellung
aus einem Gemenge von Osmium
mittelst Chlor eine stärkere Hitze a
lässt, man beim Auslaugen der g
heissem Wasser eine Lösung erh
Herauskrystallisiren des Chloriddo
lauge hinterliess, die etwas röthlic
Abdampfen viel Chlorkalium zurü
zelne kleine schön rothe Krystalle
mit Mühe ausgelesen und gesamme
gelang aus dem Ertrage mehrerer
reines Salz zu gewinnen, dass ein
den konnte. Das Salz hatte die F

$3.KCl + Os_2Cl_3 +$

war also von der normalen typis
der Sesquichlorürdoppelsalze der P
der des Rhodiums und Iridiums.

Herr Jacoby beschäftigte si
derholung der Versuche der He
Struve, nicht im entferntesten ah
unser Sesquichlorür stossen würde.
genannten Chemiker das osman-os
interessantesten Verbindungen des
beim Behandeln desselben mit Salz
halten, über deren Natur die gering
Schluss zu ziehen erlaubte. Dies
von ihnen offen gelassen und He
darüber Licht zu verschaffen. Im
dieselben Resultate, wie jene Herr
und grüne Salze, aber unter ihnen
auch ich unsere Sesquichlorürdoppe
Ammoniums. Diese Wahrnehmun
Blick in die hier vorgehende React
sammenhange mit den bei der Ein

auf Osmiumsäure gewonnenen Erfahrungen auch eine Anschauung über die Bildungsweise und die Zusammensetzung des osman-osmiumsauren Kali zu gewinnen, welche den Gesichtskreis über diese merkwürdige Verbindung etwas erweitert; auch diente sie uns zur Feststellung einer sicheren Methode zur Darstellung des Kaliumdoppelsalzes des Osmiumsesquichlorürs. Es war das osman-osmiumsaure Kali durch Salzsäure unter Chlorentwickelung in Chlorammonium, unser Salz und noch andere Salze umgewandelt worden. Als Material zur Bildung unseres Salzes findet sich in dem osman-osmiumsauren Kali 1 Aeq. Kali und das Molekül Os_2O_4 (wir nehmen hier nicht Rücksicht auf die angenommene Formel), also auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Osmium; zur Bildung unseres Salzes aber sind auf 2 Os 3 K nöthig. Es konnte sich daher verhältnissmässig nur ein geringer Antheil unseres Salzes bilden, neben anderweitigen Salzen, deren Entstehen durch das freie Chlor auf mannigfaltige Weise modificirt werden kann. Setzt man aber zu dem Salze, bevor man es mit Salzsäure behandelt, eine hinreichende Menge Chlorkalium hinzu, so bildet sich nur unser Salz und die Ausbeute ist bedeutend grösser; aber das freiwerdende Chlor kann zersetzend auf das Salz einwirken, was auch in der That geschieht, es muss daher die Wirkung des Chlors paralysirt werden. Auf diesen Principien beruht folgende einfache Methode der Darstellung. Man löst in einer concentrirten Lösung von OsO_4 in Wasser eine hinreichende Menge Aetzkali thut darauf Ammoniak hinzu und sättigt dann, wenn die Lösung aus der rothbraunen Farbe in die gelbe übergegangen ist, bevor noch osman-osmiumsaures Kali sich auszuscheiden beginnt, mit verdünnter Salzsäure. Hierbei entwickelt sich keine Spur freien Chlors, denn dieses wirkt sogleich zersetzend auf den gebildeten Salmiak und wird von diesem gebunden; dann raucht man rasch im Wasserbade bis zur Trockne ab. Auf dem Boden der Abrauchschale befindet sich das Sesquichlorürdoppelsalz des Osmiums krystallisirt, während Chlorkalium und Salmiak die oberen Schichten bilden; diese müssen vorsichtig abgenommen werden und dann die untere rothe Salzschicht mit eiskaltem Wasser in

geringen Antheilen ausgewaschen werden. So sicher auch diese Methode ist, so erfordert sie doch grosse Geschicklichkeit und Umsicht, weil das Salz an und für sich leicht zersetzbar ist.

Das *Kalium-Osmiumsesquichlorür*, $3.KCl, Os_2Cl_3 + 6.HO$, im an der Luft verwitterten Zustande $3.KCl, Os_2Cl_3 + 3.HO$, wird wasserleer bei 150 bis 180° C. Im krystallisirten Zustande hat es eine schön dunkelrothe oder rothbraune Farbe, im zerfallenen ist es hell rosenroth. Es ist ungemein leichtlöslich in Wasser und seine concentrirte Lösung hat eine prachtvoll tief kirschrothe Farbe, wie die Lösungen des Rhodiumsesquichlorürs und des Rutheniumchlorids. In Alkohol ist es ebenfalls sehr leicht löslich, unlöslich in Aether.

Es ist wie alle Osmiumsalze sehr leicht zersetzlich, indem seine wässrige Lösung gleich den Ruthensesquichlorürsalzen, besonders beim Erhitzen sich bräunt und endlich ein schwarzes Oxychlorür sich abscheidet, während freie Salzsäure in Lösung bleibt. Es hat einen stark zusammenziehenden, der Gerbsäure ähnlichen Geschmack, mit einem widerlich süsslichen Nachgeschmack.

Seine Lösung verhält sich gegen Reagentien auf folgende Weise:

1) *Aetzkali* bildet sogleich einen braunröthlichen Niederschlag von Sesquioxydulhydrat, der zum Theil in Kali löslich ist. Der gelöste Theil fällt beim Sieden dunkler gefärbt heraus.

2) *Aetzammoniak* fällt ebenfalls das Hydrat, welches jedoch ammoniakhaltig ist und sich, wahrscheinlich unter Bildung einer copulirten Base, in einem Ueberschuss von Ammoniak löst.

3) *Kohlensaures Kali* wirkt wie Aetzkali.

4) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt alles Osmium als schmutzig-graubraunen Niederschlag, der in Ammoniak ohne Farbenveränderung löslich ist.

5) *Gerbsäure* färbt die Lösung beim Erhitzen blau (Reduction zu Chlorür).

6) *Weingeist* damit längere Zeit bei Zugabe von etwas

ICl erhitzt, färbt die Lösung violettblau (ebenfalls Re-uction).

7) *Schwefelwasserstoff* fällt sogleich ein braunschwarzes ulfuret, wahrscheinlich Os_2S_8.

8) *Schwefelammonium* wirkt wie 7; das Sulfuret ist nlöslich im Fällungsmittel.

Die Analyse wurde auf die Weise bewerkstelligt, ass das Salz in einem Platinschiffchen abgewogen bei 80° C. im Luftbade getrocknet wurde, um den Wasser-ehalt zu bestimmen; dann wurde es in einem Apparate, essen Einrichtung der Art war, dass die auftretende Salz-äure aufgefangen werden konnte, mittelst Wasserstoffgas educirt. Diese Salzsäure wurde bestimmt, sie drückt die lenge des mit dem Osmium verbundenen Chlors aus, der lest im Platinschiffchen giebt die Menge von Chlorkalium nd metallischem Osmium an. Zieht man diesen Rest mit Vasser aus und bestimmt in der Lösung das Chlor, so hat ıan alle Data zur genauen Bestimmung des Chlorkaliums nd des Osmiums. Diese Methode ist genauer als die di-ecte Wägung des metallischen Osmiums, der sich viele chwierigkeiten entgegentellen.

I. Das Salz aus dem osman-osmiumsauren Kali dargestellt.

0,500 Grm. 0,046 HO.
0,362 Os + KCl mit 0,091 Grm. Cl.
0,089 Cl an Os gebunden.

II. Auf andere Weise gewonnen.

0,263 Grm. 0,024 HO.
0,191 Os + KCl mit 0,049 Cl.
0,048 Cl an Os gebunden.

Die Formel $3.KCl, Os_2Cl_3 + 6.HO$ erfordert:

		In 100 Theilen nach Rechnung.	Gefunden. 1.	2.
2Os	= 199,4	34,18	34,60	33,55
3Cl	= 106,3	18,22	17,60	18,28
3.KCl	= 223,7	38,34	37,80	38,27
6.HO	= 54,0	9,26	9,20	9,14
	583,4	100,00		

Ammonium-Osmiumsesquichlorür, 2
Dieses Salz war die erste Sesquichl
miums, welche von mir schon seit l
worden, und zwar, wie schon frühe
handeln einer an Salzsäure sehr re
Schwefelwasserstoff, wobei sie roth
einem Zusatze von Salmiak abged
Es hat die Eigenschaften des Kaliu
einer anderen Reihe von Sesquich
Stelle von 3 Aeq. alkalischen Ch
desselben enthalten, ähnlich den I
chlorüre des Ruthens und Rhodium

Die Analyse hat folgende Res

1 Grm. gab 0,45 Grm. Os, 0,
0,068 HO.

Die obige Formel erfordert:

		in 100 Th nach Rech
2Os	= 199,4	45,35 (
5Cl	= 177,3	40,32 (
$2.NH_4$	= 36,0	8,19 I
3.HO	= 27,0	6,14 I
	439,7	100,00

Osmiumsesquioxydul erhält man
man sie mit kohlensaurem Natron
säureatmosphäre schwach erhitzt,
laugt. Das getrocknete schwarze
unlöslich in Säuren. Es ist keine A

Osmiumsesquioxydulhydrat, Os_2(
nach Analogie mit dem Ruthenium
mel angenommen, ohne dass sie
gestellt worden. Die Schwierigke
Sesquichlorürsalze in grösserer Me
das Oxydhydrat in zur Analyse
stellen. Es ist in getrocknetem Zust
eine schmutzig braunrothe Farbe, u
nicht mehr so reine und gut krys
sie auf die angeführte Weise erhal

III. Osmiumchlorid und Oxyd.

Beide Verbindungen sind schon von Berzelius bemmt, und das Doppelsalz analysirt worden.

Das *Osmiumchlorid*, $OsCl_2$, ist jener mennigrothe Körper lcher sich gleichzeitig mit dem blauen Chlorür bildet, nn das Metall beim Erhitzen mit Chlor behandelt wird. löst sich leicht in Wasser und Alkohol, und diese Löngen haben eine goldgelbe Farbe, allein sie zerlegen sich hr schnell, um so schneller, je verdünnter sie sind. Es lt ein schwarzes Oxyd nieder, Osmiumsäure und freie lzsäure bleiben in der Flüssigkeit. Die Gegenwart freier lzsäure, besonders aber von Chloriden der leichten Melle, verzögern diese Zersetzung, daher denn auch die loriddoppelsalze bedeutend constanter sind als das einhe Chlorid, aber auch sie zerlegen sich auf ähnliche eise, besonders beim Sieden einer verdünnten wässrigen sung. Es ist schon früher bei dem Osmiumsesquichlorür d dem Ruthensesquichlorür ein ähnliches Verhalten beachtet worden, so dass Ruthen und Osmium in dieser ziehung mit einander übereinkommen. Von den Doppelzen des Chlorids ist bisher nur eines, und zwar das von rzelius dargestellte

Kalium-Osmiumchlorid, $KCl, OsCl_2$, bekannt, ein in braun Oktaëdern krystallisirendes, schwer lösliches Salz, das n ähnlich zusammengesetzten Doppelsalzen des Platins, s Palladiums, Iridiums und Ruthens isomorph ist, sich t hellgelber Farbe in Wasser löst und in Alkohol unlich ist. Im feinkrystallinischen Zustande hat es eine nnigrothe Farbe und einen zusammenziehenden Gemack. Zu dem was Berzelius von diesem Repräsenten der Osmiumsalze angeführt hat, will ich nachfolgen s hinzufügen.

Was die Darstellungsweise desselben anlangt, so kann n die von Berzelius schon angewendete Methode, mlich das Erhitzen eines Gemenges von Metallpulver mit lorkalium und Behandeln mit trocknem Chlorgase in Anndung bringen, oder man substituirt das Metall durch s Oxysulfuret des Osmiums, welches man so leicht aus

der rohen Osmiumsäure durch Schwefelwasserstoff gewinnt, oder man versetzt die rohe Osmiumsäurelösung, welche stets freie Salz- und Salpetersäure enthält, mit Chlorkalium, setzt etwas Weingeist hinzu und dampft ab. Die empfehlenswertheste Methode ist die, dass man Schwefelosmium mit Chlornatrium mischt, diese Mischung in einer Röhre in schwacher Glühhitze mit ungetrocknetem Chlorgase behandelt und dann die Masse mit Wasser auszieht. Man hat nun eine Lösung des Natriumsalzes, aus der man nach Belieben entweder dieses Salz durch Abdampfen oder das Ammoniumsalz durch Salmiak, oder das Kaliumsalz durch Chlorkalium darstellen kann.

Löst man das Kaliumsalz in vielem Wasser, so nimmt die Lösung nach einiger Zeit eine grünliche Farbe an, was den Beginn der oben angeführten Zersetzung andeutet, welche bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam erfolgt (bei den Ruthensalzen stellt sich diese Zersetzung viel früher und leichter ein). Kocht man aber die Lösung, so wird sie schwarz und trübe, riecht etwas nach Osmiumsäure und reagirt auf freie Salzsäure, während sie in unzersetztem Zustande neutral ist (die Osmiumsäure reagirt nicht sauer). Die Schwärzung rührt von einem sich ausscheidendenden Oxyde her, wobei die Lösung selbst eine röthliche Farbe angenommen und theilweise in Sesquichlorür übergegangen ist; aber auch dieses zersetzt sich beim fortgesetzten Sieden, so dass die Flüssigkeit endlich farblos wird und alles Salz in Oxyd, Osmiumsäure und freie Salzsäure zersetzt ist. Dieses Oxyd verpufft nicht beim Erhitzen; es ist von mir mit folgenden Resultaten analysirt worden: 0,775 Grm. gaben 0,559 Grm. Metall, 0,038 Grm. Chlor und 0,178 Grm. Verlust an Sauerstoff und Wasser. Es ist also ein Oxychlorid mit sehr geringem Chlorgehalte, welches sehr schwer in Säuren löslich ist, sich aber in Königswasser unter Bildung von Chlorid und Osmiumsäure vollkommen löst. Beim Erhitzen in einer Röhre giebt es Wasser, Osmiumsäure und einen geringen blaugrünen Anflug von Chlorür und Chlorid.

Die Lösung des Doppelsalzes lässt sich, wenngleich hwierig, durch öfteres Behandeln mit Alkohol allein, oder it HS und jenem zugleich in Sesquichlorür umwandeln, er sie giebt kein gut krystallisirbares Salz. Das Verlten des Chloriddoppelsalzes gegen Reagentien ist beinnt; auch habe ich in meinen Beiträgen das Wichtigere rüber mitgetheilt. Unter diesen Reactionen haben mich e der Alkalien und des salpetersauren Silberoxyds benders interessirt, so dass ich hier einiges darüber mittheia will.

Die Reaction des Kali ist eigenthümlich und bisher ch nicht aufgeklärt. Es entfärbt sich nämlich die Löng des Osmiumsalzes, was offenbar eine Zersetzung anutet, aber es bildet sich kein Niederschlag, kein Oxyd; st beim Erhitzen scheidet sich dieses nach und nach mit auschwarzer Farbe aus. Es hat sich offenbar bei der nwirkung des Kali ein Oxydhydrat ausgeschieden, das h aber in Kali gelöst hat; dieses an Wasser höchst ahrscheinlich reiche Hydrat, wie das des Ruthens mit Aeq. Wasser muss entweder farblos oder wenig gefärbt in. Erhitzt man nun das Ganze, so geht das lösliche here Hydrat in das in Kali unlösliche schwarze normale ydrat $OsO_2 + 2.HO$ über und fällt heraus. Diese Erärung ist nicht aus der Luft gegriffen, sondern sie gründet h auf analoge Fälle, wie die beim Rutheniumoxyde, $iO_2 + 5.HO$, das sich ebenfalls in Kali löst, wie das Rhoimsesquioxydulhydrat, $Rh_2O_3 + 5.HO$, das aus der gelben isung beim Erhitzen als schwarzes unlösliches Hydrat, $_2O_3 + 3.HO$ herausfällt. Bei jenen Salzen lässt sich das igeführte analytisch nachweisen, beim Osmium leider cht; aber dass ein solches wenig gefärbtes Hydrat des miumoxyds wirklich existirt, lässt sich daraus entnehmen, ss, wenn man das Osmiumsalz in seiner Lösung mit sehr rdünntem Ammoniak behandelt, welches minder lösend f das Oxyd wirkt, man einen gelblich weissen Niederilag erhält, der höchst wahrscheinlich jenes Hydrat ist, h aber nicht rein erhalten lässt, da er sich sehr rasch

mit Ammoniak verbindet, sich bräı
niakhaltigen Osmiumbase wird, näı

$NH_3\widehat{Os,O_2} + H($

Die Reaction des salpetersaur
Lösung unseres Salzes hat Jacob
fand, eben so wie ich, dass ein oliv
zer) Niederschlag entsteht, der das
sung enthält. Dieser Niederschlag

das *Silberosmiumchlorid*, AgCl +
neten Zustande schmutzig grau-gr
Im feuchten Zustande wird es von
Ammoniak mennigroth gefärbt ur
beim Zusatz von geringen Quantit
NO_5 und SO_3 wieder in die ursprün
Im grünen Zustande ist die Verbi
lich unlöslich, im rothen mit Amm(
stande löst es sich in Wasser vollk(
auf. Als ich diese Reactionen in
nahm, glaubte ich annehmen zu k
niak das Chlorsilber ausziehe, und
nium bilde, welches mit dem Osm
mennigrothen Ammoniumdoppelsalı
seine Löslichkeit in Wasser sehr
nur lässt sich das Regeneriren der
durch Säuren nicht erklären, ein U
merksamkeit damals entgangen war,
diese Reaction angegeben hatte. I
Verbindung ist mir stets ein Räth
gerieth auf die Vermuthung, dass l
beim Iridium, möglicherweise eine]
sich ein Antheil des Osmiumchlori(
reducirt haben könne; aber diess k
da die Flüssigkeit vor wie nach

*) Ich nehme Gelegenheit zu bemerk(
welche Ammoniak in den Lösungen der
hervorbringen, reich an Ammoniak sind,
Acq. Ammoniak, so dass einige von ihn(
constante Basen sind.

bleibt; auch spricht das Resultat der Analyse für obige Formel.

I. 1,028 Grm. der Verbindung gaben 0,349 Ag, 0,331 Os und 0,348 Cl.

II. 0,500 Grm. der Verbindung gaben 0,170 Ag, 0,159 Os und 0,171 Cl.

Die Formel erfordert in 100 Theilen:

		Nach Rechnung.		Nach der Analyse. I.	II.
Ag	108	34,45	Ag	34	34
Os	99,7	31,72	Os	32	31,80
3Cl	106,3	33,85	Cl	33,86	34,20
	314,0	100,00			

Silberosmiumchloridammoniak, AgCl, $OsCl_2 + NH_3$. Es wurde auf die Weise dargestellt, dass das ausgewaschene noch feuchte olivengrüne Silbersalz mit Ammoniak übergossen und sogleich auf ein Filtrum gebracht wurde. Wie gesagt, in diesem feuchten mit Ammoniak durchtränkten Zustande löst es sich in vielem Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auf; wäscht man es aber auf dem Filtrum mit Wasser aus, so erfolgt die Lösung unter Zersetzung langsamer; die durchlaufende gelbe Lösung enthält mehr Osmiumsalz als der Zusammensetzung des Ganzen entspricht, die rothe Verbindung wird immer blasser, und endlich bleibt Chlorsilber ungelöst zurück. Daher darf man das Präparat nicht auswaschen, sondern muss es durch Auspressen zwischen Papier möglichst trocken herzustellen suchen. Beim Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet nicht nur das adhärirende Ammoniak, sondern auch ein Antheil des chemisch gebundenen, so dass das Präparat an einigen Stellen braun wird. Es ist offenbar eine sehr lose Verbindung von Ammoniak mit dem Silberosmiumchlorid, ähnlich den Verbindungen desselben mit Chlorcalcium und Quecksilberchlorid und Chlorür etc: Es konnte daher nur eine theilweise schon zersetzte Verbindung bei der Analyse zur Anwendung kommen.

0,500 Grm. derselben gaben 0,161 Ag, 0,158 Os, 0,164 Cl und 0,018 Grm. NH_3, was auf 100 Theile giebt:

32,20	Ag
61,60	Os
32,80	Cl
3,60	NH_3
100,00	

Also eine Verbindung, welche auf 3 Aeq. grünen Salzes 2 Aeq. Ammoniak enthält, $3(AgCl, OsCl_2) + 2.NH_3$. Die nicht zersetzte mennigrothe Verbindung wird wahrscheinlich der aufgestellten Formel entsprechen.

Ammonium-Osmiumchlorid, $NH_4Cl + OsCl_2$, gewinnt man aus der durch Aufschliessen des Oxysulfurets mittelst Chlorgas gewonnenen Lösung des Natrium-Osmiumchlorids durch Hinzuthun von gepulvertem Chlorammonium. Man erhält sogleich einen rothbraunen Niederschlag von Ammonium-Osmiumchlorid, aus dessen Mutterlauge beim langsamen Abdampfen man schwarzbraune grössere Oktaëder desselben Salzes erhält. Es hat dieselben Eigenschaften, welche uns an dem Kaliumsalze bekannt sind, nur zersetzt es sich in verdünnter Lösung beim Sieden leichter als jenes. Beim Erhitzen desselben im bedeckten Tiegel erhält man einen sehr schönen metallischen Osmiumschwamm. Die Analyse ergab Folgendes.

I. 1,00 Grm. gab 0,448 Os und 0,472 Cl.

II. 1,00 Grm. gab 0,443 Os und 0,479 Cl.

		in 100 Theilen nach Rechnung.	Nach der Analyse. I.	II.
Os	99,7	44,50	44,80	44,30
NH_4	18,0	8,04		
Cl	106,3	47,46	47,20	47,90
	224,0	100,00		

Natrium-Osmiumchlorid, $NaCl + OsCl_2 + 2.HO$. Die Darstellung dieses schönen Salzes ist schon früher angeführt; es krystallisirt in zollangen, orangefarbenen rhombischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, und hat dieselbe typische Zusammensetzung wie die entsprechenden Doppelsalze des Iridiums und Platins. Seine Analyse hat folgende Resultate gegeben:

I. 1,00 Grm. gab 0,398 Os, 0,291 Cl, 0,240 NaCl und 0,073 HO.

II. 1,00 Grm. gab 0,399 Os, 0,289 Cl, 0,238 NaCl und 0,073 HO.

		In 100 Theilen nach Rechnung.	Nach der Analyse. I.	II.
Os	99,72	41,14	39,80	39,90
2Cl	70,92	29,25	29,10	28,90
NaCl	53,76	22,18	24,00	23,80
HO	18,00	7,43	7,30	7,30
	242,40	100,00		

Osmiumoxyde.

a) *Wasserleeres Oxyd*, OsO_2; ein schwarzgraues unlös-
·s Pulver, sehr indifferent, durch Erhitzen des Kalium-
›elsalzes mit kohlensaurem Natron von Berzelius
estellt aber nicht analysirt, später von mir analysirt.
Schöner erhält man dieses Oxyd, wenn man es aus
osmiumsauren Kali = KO, OsO_3 dargestellten Oxyd-
'at darstellt, indem man dieses in einem bedeckten
·el stark erhitzt; es bleibt unter Entwickelung von
sO_4 und HO (aus $2(OsO_2 + 2.HO)$ bilden sich OsO_2,
$_1, H_2$ und 2.HO) als dunkelkupferrothe metallglänzende
ke zurück.

b) *Normales Oxydhydrat*, $OsO_2 + 2.HO$. Man erhält es
h Fällen des Kaliumdoppelsalzes beim Erhitzen mit
lösung; es ist stets kalihaltig, schon früher von mir
ysirt. Reiner und leichter erhält man es, wenn eine
ing des osmiumsauren Kali (KO, OsO_3) mit sehr ver-
iter Salpetersäure zerlegt wird (aus $2.OsO_3$ bilden sich
$_2$ und OsO_4). Es fällt ein schwarzes, lockeres, etwas
:imiges Hydrat nieder, das zu sehr schweren, schwarz-
nen Stücken mit einem schwachen Kupferglanze schil-
l eintrocknet. Dieses Hydrat hat einen glänzenden
:hligen Bruch, und erleidet beim Erhitzen obige Zer-
ing, indem es unter einer kleinen Explosion und Fun-
prühen und unter Entwickelung von H, OsO_4 und HO
'asserleerem Oxyde wird. Das trockne Hydrat ist in
säure sehr schwer löslich, ohne Oxydation unlöslich in
und SO_3; das noch feuchte Hydrat löst sich etwas
ter, aber nur in Salzsäure.

Es giebt höchstwahrscheinlich noch ein anderes dem
enoxydhydrate, $RuO_2 + 5.HO$ adäquat zusammenge-
:s Hydrat des Osmiumoxyds = $OsO_2 + 5.HO$. Noch
kenne ich keine Methode zu seiner Darstellung; es

ist der hellgelbe, durch Ammoniak aus einer Osmiumoxydlösung herausfallende Niederschlag, welcher sich sehr rasch mit Ammoniak verbindet und zu einer braunen Osmiumbase wird. Dieses Hydrat verliert ungemein leicht 3 Aeq. HO und geht in das schwarze normale Hydrat $OsO_2, 2.HO$ über, besonders bei Einwirkung von Wärme. Aehnliches zeigen die Hydrate des Rhodiumoxyds und des Kupferoxyds, welche beim Erhitzen in Wasser zu niederen Hydraten werden. Aus der Existenz dieses Hydrats erklärt sich die bisher nicht aufgeklärte Erscheinung, dass eine Osmiumoxydlösung von Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt, sondern entfärbt wird, und das Niederfallen und Ausscheiden des Oxyds erst beim Erhitzen eintritt. Das höhere Hydrat ist nämlich in Kali löslich das normale nicht, ganz so wie beim Rutheniumoxyde und dem Rhodiumsesquioxydul.

IV. Osmiumhypersäure, Osmiumsäure von Berzelius $= OsO_4$.

Keine der Osmiumverbindungen ist so merkwürdig wie dieses flüchtige Oxyd, keine ist in so mannigfaltigen Richtungen untersucht worden als diese, und dessen ungeachtet haben die Chemiker eine falsche Vorstellung von einem Körper den sie eine Säure nennen, während Niemand bisher saure Eigenschaften an demselben entdeckt hat. Wir sind gewöhnt an den Säuren folgende Merkmale wahrzunehmen: Im wasserfreien Zustande sind sie neutral, im Hydratzustande sauer reagirend auf Pflanzenfarben, und bilden mit Basen, deren Eigenschaften sie abschwächen oder aufheben, *Salze*. Keine dieser Eigenschaften kommt unserer Verbindung zu. Sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben, hat einen scharfen pfefferartigen Geschmack, der einige Aehnlichkeit mit dem Geschmacke einiger Pflanzenbasen zeigt und *bildet keine Salze*. Niemand hat je ein Salz dieses Oxyds gesehen, dargestellt oder analysirt. Daher nannten alle älteren Chemiker diese Verbindung Osmiumbioxyd bis Berzelius sie analysirte und ihr den Namen einer Säure beilegte, aber nur aus dem alleinigen Grunde, weil sie gegen 1 Aeq. Radical 4 Aeq. Sauerstoff enthielt, ein

erhältniss, dass sich mehr für eine Säure als für ein anderes Oxyd eignete. Auch hat Berzelius von osmiumuren Salzen gesprochen, und andere haben ihm nachgeedet. Nach meinen Erfahrungen gehört dieses Oxyd zu ner neuen Kategorie von Körpern, als deren erster Reräsentant die Rutheniumhypersäure aufgetreten ist, nämch zu Verbindungen, welche zu den Säuren in derselben eziehung stehen, wie die Hyperoxyde zu den basischen xyden. In neuester Zeit sind noch zwei Glieder solcher erbindungen, die Benzoë- und Essighypersäure, von rodie hinzugekommen. Dass das flüchtige Oxyd des smiums keine Säure ist, glaube ich durch folgende Thatchen beweisen zu können. Dieses Oxyd des Osmiums, enn es eine flüchtige Säure wäre, könnte sich eben so enig, wie die flüchtige schwache Kohlensäure aus einer ark alkalischen Lösung beim Erhitzen verflüchtigen. Aus ner concentrirten Kalilösung lässt sich der grösste Theil er Osmiumsäure abdestilliren, ein anderer zerlegt sich in uerstoff und in das sogenannte osmigsaure Kali, und eses zerfällt später beim Sieden in sogenannte Osmiumure, Osmiumoxyd und *freies Kali*; wird ferner in eine ncentrirte Lösung von Aetzkali, der man Osmiumoxydrdrat hinzugethan hat, Chlor hineingeleitet, so destillirt s flüchtige Osmiumoxyd, ohne äussere Erwärmung, blos rch die Wärmeentwickelung bei der Reaction des Chlors f Kali bei ungefähr 60° C. über, und zwar bevor noch s Kali mit Chlor gesättigt ist, bei Gegenwart eines ossen Ueberschusses von freiem Kali. Dasselbe erfolgt, enn ein Hydrat eines Ruthenoxydes auf ähnliche Weise handelt wird, hier aber destillirt Ruthenhypersäure über. Terden Lösungen des sogenannten osmigsauren Kalis länre Zeit in starkem Sieden erhalten, so zerlegt sich die mige Säure in Oxyd und OsO_4, aber diese vereinigt sich cht mit dem Kali, das frei wird, sondern destillirt über. ndlich ist folgender Versuch gleichsam das *experimentum ucis* zur Beweisführung meiner Behauptung. Wer etwas smiumsäure vorräthig hat, kann sich von der Wahrheit r folgenden Thatsachen überzeugen. Man thut in eine cht zu verdünnte Lösung des flüchtigen Osmiumoxyds

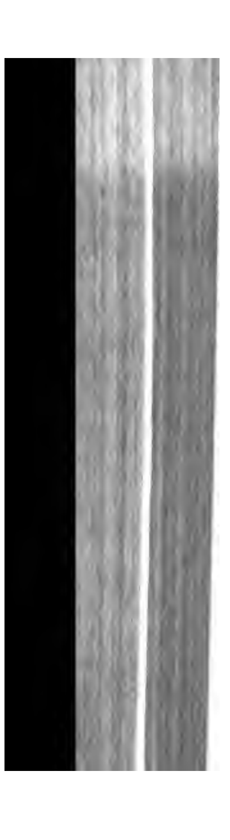
ein Stück Aetzkali, sogleich erwärmt sich die Flüssigkeit und es bilden sich blutrothe Zonen in der Nähe des Aetzkali; nach Maassgabe des gelösten Kali bildet sich sehr rasch unter Sauerstoffverlust KO, OsO_3, aber die vollständige Umwandlung aller Osmiumsäure in das obige Salz erfolgt nur langsam, daher denn keine Sauerstoffentwickelung wahrzunehmen ist. Bei dem grossen Ueberschuss an Kali könnte sich möglicherweise Kaliumhyperoxyd bilden, das nur sehr langsam, und daher für die Wahrnehmung nicht bemerkbar, den Sauerstoff entlässt. Diese rothe ins bräunliche spielende Flüssigkeit riecht noch stundenlang nach freier Osmiumhypersäure, bis sie zuletzt den Geruch verliert, den pfefferartigen Geschmack in einen süss zusammenziehenden des Salzes KO, OsO_3 umgewandelt hat; dann ist das Ganze in dieses Salz ohne Reductionsmittel umgewandelt. Doch lange bevor noch dieser Zeitpunkt eintritt kann man die Gegenwart des genannten Salzes in der Lösung nachweisen, denn sättigt man das freie Kali mit sehr verdünnter Salpetersäure, so fällt sogleich ein bedeutender Antheil von schwarzem Osmiumoxydhydrat nieder, was nicht geschehen könnte, wenn die gefärbte Flüssigkeit osmiumsaures Kali enthielte. Der Niederschlag beweist die Gegenwart des Salzes KO, OsO_3, er beweist ferner, dass hier das Kali auf ganz ähnliche Weise auf die Osmiumhypersäure reducirend wirkt, wie die Säuren auf die Hyperoxyde der basischen Metalloxyde. In verdünnten Lösungen der Osmiumhypersäure wirkt das Kali nur schwach und langsam, aber ein Zusatz von einigen Tropfen Alkohol oder salpetrigsauren Kalis leitet die Reduction rasch ein. Es ist daher die Umwandlung des früheren Namens Osmiumsäure in Osmiumhypersäure und des der osmigen Säure OsO_3 in Osmiumsäure eine nothwendige Consequenz ihres Verhaltens, und hat zudem noch den Vortheil, dass die Osmiumsäure OsO_3 gleiche Zusammensetzung und gleiche Benennung mit den meisten übrigen Metallsäuren erhält.

Für die Lehre über die Osmiumhypersäure sind noch folgende Verhältnisse zu beachten. Sie wirkt besonders auf organische Körper als ein starkes Oxydationsmittel, ja wie

das Ozon, durch das eine oder das andere Aequivalent Sauerstoff, welches minder stark als die übrigen gebunden ist. Sie entfärbt die Indigolösung, macht das Jod aus dem Jodkalium frei. Sie wandelt den Alkohol in Aldehyd und Essigsäure, die Kohlenhydrate in Oxal- und Kohlensäure, Salicin und Indigo in Salicylsäure um. Sie würde eines der vortrefflichsten, langsam und regelmässig wirkenden, für die Anwendung besonders zu empfehlenden Oxydationsmittel sein, wenn ihre Darstellung minder kostspielig und widerwärtig wäre. Bei dieser oxydirenden Wirkung wird sie in den meisten Fällen zu Oxyd OsO_2 reducirt und dieses ist die festeste und constanteste Sauerstoffverbindung des Osmiums. Die bei solchen Reactionen auftretenden schwarzen Niederschläge hielt man früher für reducirtes Metall. Von Interesse ist ihre Einwirkung auf Ammoniak, das sie vollkommen verbrennt, wie Sauerstoff, Chlor und Königswasser. Der Erfolg ist hier ein verschiedener, je nach den Umständen. Ammoniak allein reducirt die Osmiumhypersäure nicht weiter als bis zu Oxyd, indem es selbst seinen ganzen Wasserstoff verliert und Stickstoff frei wird. Amidverbindungen bilden sich dabei nicht, denn sie zeigt in dieser Beziehung ein ähnliches Verhalten wie die Salpetersäure, welche ebenfalls in den meisten Fällen zu Oxyd reducirt wird. Die Einwirkung der Osmiumhypersäure auf Ammoniak lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen: $3.OsO_4 + 2.NH_3 = 3.OsO_2 + N_2 + 6.HO$. Das sich dabei ausscheidende Oxyd zeigt eine ungewöhnliche Affinität zu anderen Körpern. Ist Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so verbindet es sich mit diesem zu einer copulirten Ammoniakbase; wirkt gleichzeitig Kali darauf ein, so vereinigt sich das Oxyd mit dem freigewordenen Stickstoff und zugleich auch mit dem Kali zu osmanosmiumsauren Kali, und das Schema für diese Reaction kann auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$6.OsO_4 + 4.NH_3 + 3.KO = 3(NOs_2O_4, KO) + N + 12.HO.$$

Dass das obige Schema für die Einwirkung des Ammoniaks auf die Osmiumhypersäure nicht nur ein blos berechnetes, sondern auch thatsächlich constatirtes ist, beweist folgender Versuch. Ein Gemenge von gleichen Theilen



Grm. Stickstoff giebt. Von dem aus de
bildeten Producte erhielt man 2,36 Grm.
mensetzung $\widehat{NH_3Os}, O_2 + HO$. Ist jenes S
muss diese Menge Stickstoff, als Wirkungs
Ammoniak, 3 Aeq. Osmiumhypersäure zu
oxyd reducirt, dieses 3 Aeq. unzersetzte
genommen und 3 Aeq. obiger Verbindun
was auch in der That zutrifft, denn berecl
0,163 Grm. Stickstoff von der Verbind
sollen, so erhält man 2,4 Grm., was mit d
sultate sehr nahe übereinstimmt. Das vo
der ganzen Reaction wird folgendes sein:

$$3.OsO_4 + 5.NH_3 = 3(\widehat{NH_3Os}, O_2 + HO)$$

Diese Anschauungsweise ist für all
welchen die Hypersäure mit Ammoniak i
tritt, fest im Auge zu behalten. Zwar
durch andere Reductionsmittel, durch SO
noch weiter bis zu dem Oxydule reduc
diese Reduction, wie die bis zu Metall, tri
Fällen ein.

Am Schluss dieser Besprechung übe
Osmiumhypersäure will ich noch über

ein Drittel des Ganzen über. Dabei geht vorzugsweise die sehr flüchtige Hypersäure über, während der grösste Theil der anderen Säuren in der Retorte zurückbleibt. Nun sättigt man das Destillat bis zur deutlich alkalischen Reaction. Von dieser Flüssigkeit destillirt man ebenfalls ein Drittel ab, und erhält auf diese Weise in der Vorlage eine vollkommen reine Osmiumhypersäure, theils als eine concentrirte Lösung, theils als wasserleere Hypersäure in schönen grossen Krystallen von Dimensionen, wie sie so gross und schön beim Verbrennen des Osmiumpulvers im Sauerstoffgase nie erhalten werden können.

Die Operationen können ohne Gefahr und Belästigung unternommen werden, wenn man Schwefelwasserstoffwasser zum Riechen und Einathmen stets in Bereitschaft hält.

Ueber die *Osman-Osmiumsäure* und deren Kalisalz werde ich nur das kurz erwähnen, was darüber durch die Arbeit von Herrn Jacoby für unsere Zwecke zu verwerthen ist. Am interessantesten ist die bei dem Sesquichlorür des Osmium bereits erwähnte Umwandlung des Kalisalzes durch Salzsäure in das Sesquichlorürdoppelsalz. Was die Bildungsweise des osman-osmiumsauren Kali anlangt, so ist sie schon im vorhergehenden Artikel erörtert worden, aber die Umwandlung dieses Salzes bei Gegenwart von Chlorkalium mit Salzsäure lässt sich durch folgendes Schema anschaulich machen. Aus $NOs_2O_4,KO + 2.KCl + 8.HCl$ bilden sich $3.KCl, Os_2Cl_3 + NH_4Cl + 4.HO + 4Cl$. Es entwickelt sich in der That eine grosse Menge Chlor neben Osmiumhypersäure. Vereinfachen wir aber das Schema durch Ausschliessung der Reaction des Stickstoffs und der Gegenwart des Chlorkaliums, so haben wir die Formel $Os_2O_4 + 4.HCl = OsCl_3 + 4.HO + Cl$ als einfachen Ausdruck für die Umwandlung der Osman-Osmiumsäure in das Sesquichlorür des Osmiums. Den schädlichen Einfluss des freien Chlors auf das zu gewinnende Osmiumsalz zu paralysiren*), versuchte ich bei der Darstellung eine zureichende Menge

*) Dieser schädliche Einfluss besteht in der Umwandlung eines Theiles des Sesquichlorürs in Chlorid, und eines anderen in Osmiumhypersäure.



Frage konnte man mit grosser Wahrschei-
ten: weil in der Osman-Osmiumsäure das
aus der Hypersäure gebildete Oxyd nicht
dern als das Molekül Os_2O_4 enthalten ist
sich gegen Säuren anders verhalten als d
OsO_2. Diese Ansicht über die Constitut
würdigen Säure als eine Verbindung von
sich bedeutend von der ursprüglichen, vor
aufgestellten, aber sie entspricht nicht v
den thätsächlichen Facten und, wie mir s
noch mehr. Sie ist die unmittelbare Con
statirten Reactionsweise des Ammoniaks a
und lässt keine Lücke in der Formel ihre
während die ältere Formel eine totale
Theiles der Hypersäure postullirt, und d
schuss an Sauerstoff enthält, dem sie ke
weisen vermag. Wenn diese die richti
weise wäre, so müsste sich aus dem so
sauren Kali, unreducirter Hypersäure
$KO, OsO_3 + OsO_4 + NH_3$ plattweg ohne
Kalisalz der Säure $KO, NOs, OsO_4 + 3.HC$
was keineswegs der Fall ist, im Gegenthe
eine schwarzbraune Verbindung von nich

valent Stickstoff bildet. Wie diese Componenten in dem Salze sich gruppiren mögen, dass fällt dem Bereiche der Phantasie anheim, und wenn ich mich eines solchen Phantasiebildes bedienen sollte, so würde ich die Formel $\widehat{Os_2, NO} + O_3$ wählen, um die Säure unter die Kategorie der Metallsäuren mit 3 Aeq. Sauerstoff zu bringen. Schon aus dem Gesagten wird man entnehmen, dass wir keineswegs die Absicht hatten, unsere Ansicht besonders geltend zu machen, um die ältere zu verdrängen, sondern wir wünschten nur die Ideen über die Constitution dieses Körpers zu erweitern.

Schliesslich möchte ich noch rathen, das osman-osmiumsaure Kali nicht aus concentrirter Hypersäurelösung darzustellen, weil sich dabei Nebenproducte bilden, welche das Präparat verunreinigen. Aus einer sehr verdünnten Säurelösung erhält man stets ein schönes reines citronengelbes krystallinisches Salz, das keiner ferneren Reinigung durch Umkrystallisiren bedarf. Man hat nichts weiter zu thun als ein Stück Aetzkali in der Säurelösung aufzulösen, Ammoniak im halben Volumen der Flüssigkeit hinzuzufügen und rasch abzudampfen. Bei einem gewissen Concentrationszustande fängt das Salz sich auszuscheiden an, dann stellt man es zum Krystallisiren hin. Aus der Mutterlauge kann man den ganzen Rest des gebildeten Salzes bis zum letzten Antheile erhalten.

IV. Ueber Osmiumbasen.

Auch die Oxyde des Osmiums verbinden sich, wie die der übrigen Platinmetalle, mit dem Ammoniak zu copulirten basischen Verbindungen, welche je nach ihrem Sauerstoffgehalte schwächere oder stärkere Basen sind. Eine von diesen schwachen Basen ist die Verbindung des Osmiumoxydes OsO_2 mit Ammoniak, welche bereits von Berzelius dargestellt, aber nicht als basischer Körper erkannt worden ist. Sie bildet sich, wenn man eine Lösung des Kalium-Osmiumchlorides oder des Ammoniumsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak behandelt. Anfangs scheidet sich das schon früher erwähnte, gelblich-

weisse Oxydhydrat von unbekar
eine milchige Trübung in der F
welches jedoch durch Aufnahme v
dunkler färbt und schliesslich schw

Dieses *Osmiomonammiakoxyd*, NH
am besten aus Osmiumhypersäurel
darstellen; es ist identisch mit d
dem Namen *Osmiumsesquioxydulam*
und die von ihm angegebene Dars
quemste und beste. Gleiche Volumi
Ammoniak werden gemischt und i
schlossenen Flasche an einen war
eines geheizten Ofens gestellt. Na
die Reaction beendigt und nun san
braunen Niederschlag, wäscht ihn
gelinder Wärme. Die abfiltrirte Fl
braun gefärbt, indem ein Antheil
gelöst bleibt. Beim Abdampfen di
bade bis zur Trockne erhält man d
zersetzt. Die Formel der Bildung
früher aufgezeichnet, nur hätte ich
dass sich die Base aus dem norma
miums $OsO_2 + 2.HO$ bildet, inde
Hydratwassers durch ein Aequiva
wird. Könnte man alle beide Aeq
Ammoniak ersetzen, so würde m
eine stärkere in Wasser lösliche Ba
sich an die Bildungsweise und d
Base so manche Betrachtungen an.
dass bei der Einwirkung des Am
hypersäure sich keine Amidverbind
Falle ihrer Bildung ist kein Grund
wickelung von Stickstoff; es stell
dass die leicht zersetzbare Säure, ä
und anderer Oxydationsmittel, wi
Chromsäure das Ammoniak durch
des Wasserstoffs gänzlich zersetzt,
selbst, ähnlich der Salpetersäure, zu
desoxydirt werde. Man könnte

machen, dass die von mir aufgestellte Ansicht über die Zusammensetzung der Base eine falsche sei, denn auf Grundlage der Formel für die Zusammensetzung der Osman-Osmiumsäure von Fritzsche und Struve konnte man schliessen, dass die Base gar kein Ammoniak enthalte, sondern eine jener Säure analog zusammengesetzte Base aus Stickstoffosmium und Osmiumoxyd bestehend = $\widehat{OsN, OsO_2}$, sein könne. Dieser Vermuthung widersprechen alle Thatsachen und die Eigenschaften der Base, dann wäre kein Grund vorhanden, die Entwickelung einer so grossen und äquivalenten Menge Stickstoff wahrzunehmen und die Base würde höchstwahrscheinlich bei Behandlung mit Salzsäure sich zersetzen und dabei Chlor frei machen. Es stellt sich im Gegentheil bei dieser Basis die unabweisbare Annahme als nothwendig heraus, dass sie ein mit Ammoniak copulirtes Oxyd sei, in welchem keine dem Ammoniak eigenthümliche Eigenschaften sich offenbaren, sondern nur die des Oxydes selbst. Sie ist nämlich zweisäurig, eben so wie dieses von sehr schwacher basischer Natur, und verbindet sich mit Säuren stets zu basischen, schwierig zu neutralen Salzen, kurz sie hat alle Eigenschaften der basischen Oxyde mit grösserem Sauerstoffgehalte. Die Existenz dieser Base ist ein neues Factum zu den vielen anderen, welche zum Beweise dienen können, dass meine Ansicht über die Natur dieser complicirten Metallbasen keine so ungereimte ist, als von vielen Chemikern vermuthet wird, im Gegentheil es mehren sich die Data zu Gunsten meiner einfachen, ungekünstelten Betrachtungsweise. Es würde wohl den Anhängern der Ammoniumtheorie schwer werden diese Base ohne Zwang zu einem Ammoniumoxydhydrate zu machen. Ich möchte gern wissen, welche Vorstellung sich die Chemiker, auf Grundlage ihrer Formeln, von dem Verlaufe der Reaction des Ammoniaks auf die Metallsalze bei Bildung von Basen machen mögen, welche in einem Aeq. von 2 bis 6 Aeq. Ammoniak enthalten. Soll das Ammoniak bei dieser ganz einfachen Procedur nicht allein an Stelle seiner Wasserstoffäquivalente das Metall aufnehmen, sondern auch noch in seiner Selbstvernichtung

und unbegreiflichen Metamorphose seinen Wasserstoff durch seine eigenen Zersetzungsproducte ersetzen? Wir haben bei einem solchen Verfahren, indem wir aus den Ergebnissen der Analysen die Formeln, ohne Rücksicht auf den Bildungsgang, ohne Rücksicht darauf, ob überhaupt eine der Formel entsprechende Umsetzung möglich sei, nur berechnen und combiniren, wie sie ohne Bruch aufgehen, wir haben, sage ich, nichts anderes vor Augen, als den Anfang und das Ende einer Geschichte; von dem Wesentlichsten des Gegenstandes aber, von der Geschichte selbst, wissen wir nichts.

Die Base ist braunschwarz von Farbe, geschmacklos, löslich in Aetzkali. Beim Kochen dieser Lösung entweicht Ammoniak, es fällt Oxydhydrat heraus, aber dieses hält noch Antheile von Ammoniak fest gebunden. Im feuchten Zustande löst sie sich auch etwas in Ammoniak, zieht an der Luft nur wenig Kohlensäure an, und kann mit dieser kein neutrales Salz bilden. Beim Erhitzen verpufft sie heftig unter Funkensprühen. Sie löst sich nur langsam in Säuren, am leichtesten in Salzsäure; die Lösungen sind dunkelbraun gefärbt, und lassen beim Behandeln mit Kali und Ammoniak die Base unverändert wieder fallen. In diesem gefällten, mehr hydratischen Zustande ist sie in Säuren, besonders in Sauerstoffsäuren, löslicher als im getrockneten. Beim Abdampfen der Lösungen bis zur Trockne bleibt ein unkrystallisirtes basisches Salz zurück, welches nicht vollständig in Wasser löslich ist, sondern dabei in ein unlösliches noch basischeres und neutrales Salz zerfällt. Schon aus diesem Verhalten und aus der Menge des darin vorkommenden Ammoniaks ersieht man, dass diese Base weder eine Oxydul- noch Sesquioxydulbase sein kann, denn im letzteren Falle würde sie mehr als 1 Aeq. Ammoniak gegen 1 Aeq. Osmium enthalten, eine starke Base sein müssen und neutrale und kohlensaure Salze bilden können; auch spricht die Analyse unzweifelhaft für diese Ansicht. Die Analyse der Base im isolirten Zustande ist unausführbar, wegen ihres sehr heftigen Verpuffens beim Erhitzen. Es wurde daher eine in einem Platinschiffchen abgewogene Menge derselben mit Salzsäure durchtränkt,

getrocknet, und dann in einer Glasröhre durch getrocknetes Wasserstoffgas bei sehr vorsichtigem Erhitzen reducirt. Die Glasröhre communicirte einerseits mit einem Apparate, welcher getrocknetes Wasserstoffgas lieferte, andererseits mit Absorptionsvorlagen, welche mit Wasser gefüllt waren. Nur die Mengen des Metalls und des Ammoniaks wurden bestimmt, letztere durch die Bestimmung des Chlors im gebildeten Chlorammonium.

I. 0,500 Grm. Base, aus OsO_4 dargestellt, gaben 0,342 Os und 0,056 Ammoniak.

II. 0,500 Grm. Base, aus OsO_4 dargestellt, gaben 0,342 Os und 0,0578 Ammoniak.

III. 0,500 Grm. aus dem Doppelsalze durch Ammoniak dargestellt 0,352 Os und 0,057 Ammoniak.

IV. 0,500 Grm. aus dem Doppesalze durch Ammoniak dargestellt 0,352 Os und 0,059 Ammoniak.

Die Formel $NH_3\widehat{Os}, O_2 + HO$ erfordert in 100 Theilen:

		Nach Rechnung.		Nach den Versuchen.		
Os	99,7	Os	70,36	I. Os 68,4	II. Os 68,4	Diese ersteren Verbindungen waren von älterer Darstellung, u. hatten etwas CO_2 angezogen; daher der geringere Geh. an Os.
O_2	16,0	O_2	11,29	NH_3 11,2	NH_3 11,5	
NH_3	17,0	NH_3	12,00	III. Os 70,4	IV. Os 70,4	
HO	9,0	HO	6,35	NH_3 11,4	NH_3 11,8	
	141,7		100,00			

Die *Chlorverbindung* von der wahrscheinlichen Formel $NH_3\widehat{Os}, Cl_2 + xHO$. Löst man die Base in Salzsäure, und dampft man im Wasserbade bis zur Trockne ein, bis beim Erhitzen kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmbar ist, so erhält man eine braunschwarze spröde krystallinische Masse, welche sich nicht mehr völlig in Wasser löst, sondern in ein basisches Salz und eine neutrale Lösung zerfällt, die auf 1 Aeq. Os 2 Aeq. Chlor enthält. Das ganz trockne Salz gab stets weniger als 2 Aeq. Chlor gegen 1 Aeq. Os, meistens gegen 2 Metall 3 Aeq. Chlor, war also ein basisches Salz. Der aus diesem Salze erhaltene in Wasser unlösliche basische Rest enthielt auf 1 Aeq. Metall weniger als 1 Aeq. Chlor.

Die Darstellung und Analyse der Sauerstoffsalze bietet gar kein Interesse, denn auch hier bilden sich basische unlösliche Salze.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass sich krystallinische Salze der Osmiumsesquioxydulbase werden darstellen lassen, nur konnte Jacoby, der Schwierigkeit wegen, das Sesquichlorürdoppelsalz in grösserer Quantität zu gewinnen, darauf nicht eingehen. Man könnte mit grosser Wahrscheinlichkeit vorausbestimmen, welche Zusammensetzung sie haben werden. So wird die Chlorverbindung entweder nach dem Typus der Rhodium- und Iridiumbasen 5 Aeq. Ammoniak enthalten, oder, was wahrscheinlicher ist, nach dem des Ruthensesquioxydulhydrates 3 Aeq. Ammoniak auf 2 Aeq. Metall.

Schliesslich noch Einiges über die Chlorverbindung des *Osmiobiammiakoxyduls* (*Osmiobiammiak-Chlorür*

$$= 2.\widehat{NH_3Os}, Cl + 2.HO,$$

das *Osmiamid-Chlorammonium* Fremy's

$$= NH_2OsO_2, NH_4Cl).$$

Genth und Gibbs machten vor einigen Jahren zuerst darauf aufmerksam, dass dieser Körper als eine Chlorverbindung einer Osmiumbase betrachtet werden könne, und versprachen, den Gegenstand weiter zu verfolgen. Später gaben sie es auf, weil ihnen derselbe zu viel Schwierigkeiten machte, und in der That, die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindungen macht die Untersuchung sehr unsicher. Unterdess habe ich die Salze der Rutheniumoxydulbase des Ruthenbiammiaks dargestellt und analysirt, und dieser Umstand macht es sehr wahrscheinlich, dass die Ansicht der amerikanischen Chemiker die richtige ist, um so mehr, da das Ruthenium in seinen chemischen Beziehungen dem Osmium so nahe steht, und das Salz von Fremy in Beziehung der Farbe und mancher anderer Eigenschaften der Chlorverbindung meiner Ruthenbase ähnlich ist. Dazu kommt noch, dass auch Jacoby bei seinen Arbeiten mit diesem Körper zu ähnlicher Anschauung wie Genth und Gibbs gekommen ist. Wenn man diese Chlorverbindung mit Silberoxyd behandelt, so erhält man unter Bildung von Chlorsilber eine gelbe stark alkalische Flüssigkeit, deren alkalische Reaction nicht von freigewordenem Ammoniak abhängig ist, sondern

von der Osmiumbase, aber diese zersetzt sich durch den Einfluss des Silberoxydes, das im Ueberschuss angewendet werden muss, um das Chlor zu binden, indem sich Osmiumhypersäure, freies Ammoniak und ein schwarzer Niederschlag bildet. Besser gelingt es, wenn man äquivalente Mengen der Osmiumverbindung mit schwefelsaurem Silberoxyd in Wasser digerirt, und dann die Lösung der schwefelsauren Base mit Barytwasser behandelt, wobei man die Base in Lösung erhält. Die Hauptschwierigkeit der Untersuchung dieser Verbindungen liegt in dem Umstande, dass sie nur in Lösungen erhalten werden können, welche sich ohne alle Veranlassung leicht zersetzen, und daher nicht in fester Form erhalten werden können. Nur die Chlorverbindung, das Salz von Fremy, ist in fester Form aus einer concentrirten Salmiaklösung zu erhalten. In Wasser ist diese Verbindung leicht löslich, aber diese Lösung zersetzt sich rasch, wird braun und giebt beim Abdampfen nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern einen schwarzbraunen unlöslichen Körper, welcher sich wie das Osmiomonammoniakoxyd verhält, und neben diesem Chlorammonium. Diese Zersetzung erfolgt schneller beim starken Erhitzen der Lösung; sie kann als Beweis für die Annahme dienen, dass diese Base eine Oxydulbase ist, wenn man erwägt, dass das Osmium so wie das Ruthenium bekannter Weise viele Eigenschaften des Eisens besitzt, namentlich, was für diesen Fall besonders ins Auge zu fassen ist, die ungemein leichte Oxydirbarkeit der Oxydulverbindungen durch den Einfluss der Luft. Diese Eigenschaft besitzt das Osmium in noch höherem Grade als das Eisen, und die leichte Zersetzbarkeit der Verbindungen der Osmiumoxydulbase, in der die Eigenthümlichkeiten des reinen Oxyduls sich abspiegeln, ist abhängig von dieser Eigenschaft*). Es zersetzen sich daher die Salze dieser Osmiumbase auf die

*) Ausser dieser leichten Oxydirbarkeit des Oxyduls hat das Osmium noch folgende Aehnlichkeiten mit dem Eisen: die Eisensäure und die Osmiumsäure OsO_3 bilden gleichgefärbte blutrothe Kalisalze von ähnlichen Eigenschaften, die Cyandoppelsalze sind in Form und Zusammensetzung gleich und in den Reactionen fast identisch.

Weise, dass durch Absorption von Sauerstoff das Oxydul in Oxyd und in die Base des Oxyds mit einem Aeq. Ammoniak umgewandelt wird, während das andere Aeq. Ammoniak der Oxydulbase sich mit der Säure zu einem Ammoniaksalze vereinigt. Auch die Ruthenbase zeigt, jedoch in minderem Grade, ähnliche Eigenschaften; im trocknen Zustande zersetzt sie sich nicht, wohl aber in Lösungen. Die Gegenwart freien Ammoniaks schützt vor rascher Zersetzung.

So wahrscheinlich auch die Annahme der chemischen Constitution des Fremy'schen Salzes nach der Formel von Gibbs, Jacoby und mir ist, so darf man sich dennoch nicht verhehlen, dass nach der Ansicht von Fremy, welcher sie für eine Amidverbindung hält, die Bildungsweise dieses Salzes sich viel klarer und einfacher einsehen lässt als nach unserer Formel, und das ist die schwache Seite derselben. Wie einfach ist nicht die Reaction nach Fremy's Schema, aus $KO, OsO_3 + 2.NH_4Cl$ wird NH_2OsO_2, $NH_4Cl + 2.HO + KCl$. Zwar lässt sich auch für unsere Formel ein solches Schema entwickeln, aber dieses wird sehr complicirt und verwickelt, und muss sich zu dem noch auf den gewöhnlichen Modus der Darstellungsweise stützen, der darin besteht, dass man zu einer Lösung von Osmiumhypersäure einen Ueberschuss von Kali und einige Tropfen Alkohol hinzufügt und dann abwartet, bis die Mischung in eine Lösung von osmiumsaurem Kali umgewandelt und dunkel kirschroth geworden ist; dann löst man gepulverten Salmiak darin auf. Die Bildungsweise des Salzes lässt sich leichter durch Worte als durch das verwickelte Schema anschaulich machen. Man muss drei Phasen der Reaction annehmen, erstlich die Einwirkung von 3 Aeq. osmiumsauren Kali auf 3 Aeq. Salmiak, wobei sich 3 Aeq. Chlorkalium und 3 Aeq. osmiumsaures Ammoniumoxyd bilden

$$= 3(KO, OsO_3) + 3.NH_4Cl = 3.KCl + 3(NH_4O, OsO_3),$$

zweitens Selbstzersetzung dieses Salzes in Osmiumoxydul, 9 Aeq. Wasser, 2 Aeq. Stickstoff und 1 Aeq. freies Ammoniak, $3(NH_4O, OsO_3) = 3.OsO + 9.HO + 2N + NH_3$ (die Einwirkung des Ammoniaks auf Osmiumsäure wie auf die Hypersäure, wie 2 Aeq. auf 3 Aeq. Säure angenommen).

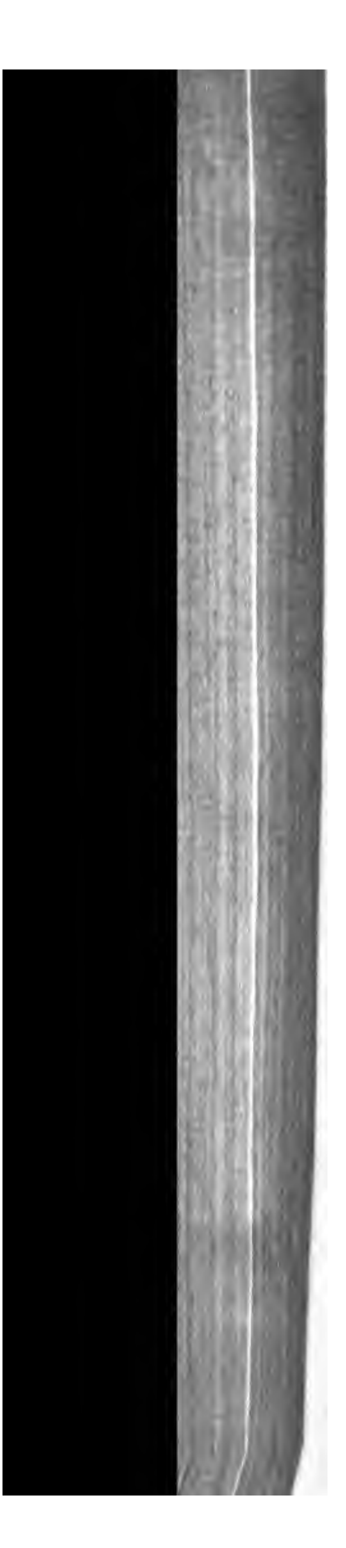
und drittens 3 Aeq. des Oxyduls vereinigen sich direct mit 3 Aeq. Chlorammonium unter Ausscheidung von 3 Aeq. Wasser und nehmen 3 Aeq. disponibles freies Ammoniak auf (1 Aeq. ist schon vorhanden, das Uebrige entwickelt das überschüssige Kali aus dem Salmiak); aus

$$3.OsO + 3.NH_4Cl + 3.NH_3 \text{ wird } 3(2.\widehat{NH_3Os},Cl) + 3.HO.$$

So ungünstig auch diese Deutung der Reaction für unsere Formel erscheinen mag, so günstig für dieselbe ist das Verhalten der Base selbst und der Umstand, dass viele Gründe wider die Annahme von Amidverbindungen der Oxydationsstufen des Osmiums sprechen. Die Analogie des Verhaltens der Osmiumhypersäure mit der Salpetersäure in Beziehung ihrer oxydirenden Wirkung, die der Osmiumsäure mit der salpetrigen Säure (beide zerfallen im isolirten Zustande bei Gegenwart von Wasser in Oxyd und die höchste Oxydationsstufe), spricht dafür, dass eine Säure, welche wie die Salpetersäure und die salpetrige Säure die Amidverbindungen zerstört, diese nicht bilden könne.

Aus dem hier Mitgetheilten geht als unmittelbare Consequenz hervor, dass das Product der Einwirkung des Ammoniaks auf osmiumsaures Kali KO,OsO_3, der von Fremy mit dem Namen Osmiamid NH_2,OsO_2 belegte braune Körper, nichts anderes als unsere mit Ammoniak copulirte Osmiumoxydbase sein muss.

Mit dieser Abhandlung beendige ich meine Mittheilungen über die vieljährigen Arbeiten mit den Platinmetallen. Was ich noch sonst über diesen Gegenstand in nicht publicirten Manuscripten zusammengebracht habe, soll in einer von mir zur Herausgabe bestimmten grösseren Monographie der Platinmetalle mitgetheilt werden.



IX.

Analysen schwedischer Minerali

Nachstehende Mineralien, wel Sammlung des schwedischen Reicl hat J. A. Michaelson (Oefvers. 1862. p. 505) analysirt.

1) Radiolith vo

Vom Verf. selbst von der Fi findet sich das Mineral ziemlich a Farbe fleischroth. Bruch strahlig Härte = 5. Spec. Gew. = 2,22 Zange zu weissem etwas opalis farblos und leicht in Phosphorsa Kolben Wasser. Wird durch Säı

Zusammensetzung:

E

$\dddot{S}i$	47,73
$\dddot{A}l$	26,04
$\dddot{F}e$	0,53
$\dot{C}a$	2,22
$\dot{N}a$	13,37
$\dot{K}$	0,40
$\dot{H}$	10,24
	100,55

entsprechend der Formel des Nat

2) Neue Augitart von

Farbe rein rothbraun. Härt 3,39. Schmilzt in der Zange ni schwarzen Glas. Löst sich im I Pulver im Phosphorsalz zu gelbbr mit Hinterlassung eines Kieselskel ständig mit denselben Farbenersch euer ist die Perle amethystfarl

f

hwarz. Schmilzt mit Soda zu einer grünen Masse. Ent-
ickelt mit Salzsäure Chlor, Kieselsäure scheidet sich in
locken ab, doch wird das Mineral nur schwach selbst von
ncentrirter und warmer Salzsäure angegriffen. Im Kolben
iverändert.

Zusammensetzung:

			Sauerstoff.
$\ddot{Si}$	52,31		27,17
$\dot{Ca}$	19,09	5,45	
$\dot{Mg}$	10,86	4,34	
$\dot{Mn}$	10,46	2,14	13,48
$\dot{Fe}$	1,63	0,36	
$\dddot{Fe}$	3,97	1,19	
Glühverlust	0,60		

Diess bisher meist mit Granat verwechselte Mineral
hört zufolge seiner Formel $\dot{R}\ddot{Si}$ zu der Augitgruppe und
eht am nächsten dem Jeffersonit. Der Verf. schlägt für
nselben den Namen *Schefferit* vor. Es findet sich in
ångbanshyttas Eisengruben reichlich mit Rhodonit zu-
mmen.

Die Analyse desselben bewerkstelligte der Verf. durch
ufschliessen mit kohlensaurem Kali-Natron, Abscheiden
s Eisens und Mangans durch Schwefelammon und Tren-
ıng beider von einander durch essigsaures Natron. Das
isenoxydul wurde titrirt, nachdem das Mineral mit Borax
schmolzen und in Salzsäure (in Kohlensäureatmosphäre)
löst war.

3) Eisenoxydul von Ytterby.

Ein schwarzes körniges Mineral, welches Apatit ritzt,
31 spec. Gew. hat und tantalsäurehaltig zu sein schien,
es sich als ein Magneteisenstein mit Titansäuregehalt aus
d zwar in 100 Th.:

$\ddot{Ti}$	2,03
$\dddot{Fe}$	68,54
$\dot{Fe}$	30,18

Die Trennung der Titansä
dem mit saurem Kalisulfat au
schah durch Ausfällung mit
Schwefelammon und Behandlun

4) Hedyphan von

Farbe grauweiss mit Stich
Bruch uneben, stark glänzend
Zange leicht zu weissem Email,
Härte = 4. Spec. Gew. = 5,4

Zusammesetzung:

Chlor	3,06	2,93	
Phosphorsäure	3,19	0,86	
Arsensäure	28,51		o
Bleioxyd	57,45		
Kalk	10,50		

entsprechend der Formel PbCl-

5) Bragit von Hell

Unter diesem Namen besch
(s. dies. Journ. LXVI, 445) ein
Tyrits. Farbe graubraun. B
metallglänzend. Härte = 4,5.
phorsalz und Borax zu klarer,
loser Perle löslich.

Die Analyse ergab folgend

Unterniobsäure	48,10
Zirkonerde ($\ddot{\ddot{Z}}r$)	1,45
Yttererde	32,71
Oxyde des Cers	7,43
Uranoxydul	4,95
Eisenoxydul	1,37
Manganoxydul	0,11
Kalkerde	1,82
Magnesia	0,39
Bleioxyd	0,09
Wasser	1,03
	99,45

entsprechend nahezu der Forme

Die Analyse des bei 100° getrockneten Minerals wurde bewerkstelligt: Aufschliessen mit saurem schwefelsauren ıli, Filtriren von der Niobsäure, Abscheiden des Bleis ırch Schwefelwasserstoff, Fällung des Mangans durch ılorwasser und der eigentlichen Erden durch Ammoniak d der alkalischen Erden im Filtrat auf gewöhnliche Art. e eigentlichen Erden digerirte man mit Oxalsäure. Das ırch Oxalsäure Gelöste wurde zur Trockne gedampft, geiht, in kochender Schwefelsäure gelöst und die Lösung ttelst kohlensauren Ammoniaks vom Eisenoxyd befreit. ırnach neutralisirte man das Filtrat mit Salzsäure, fällte rch Ammoniak die Zirkonerde und gewann von dieser de noch etwas aus dem geglühten Rückstand des Filtrats im Lösen desselben in Schwefelsäure und aus dieser hwefelsauren Lösung bei vorsichtigem Zusatz von kohlenırem Ammoniak, worauf schliesslich das Uranoxyd durch ndampfen und Glühen erhalten wurde. — Der Wasserhalt ergab sich durch Glühen bis zu constantem Gewicht.

Das spec. Gew. der schwach geglühten Niobsäure (soll ›hl heissen Unterniobsäure) war = 4,841, nach viertelindigem Weissglühen 5,505. Sie gab mit Kohle in Chlor glüht das bekannte weisse und gelbe Chlorid.

Der Bragit scheint demnach mit Tyrit und Fergusonit entisch zu sein.

6) Ein orthitähnliches Mineral von Aarö bei Brevig.

Dieses zugleich mit Melinophan vorkommende Mineral ; schwarzbraun, in dünnen Splittern durchsichtig bis durchheinend, auf den Bruch glasglänzend. Spec. Gew. = 3,44. ärte zwischen Flusspath und Apatit. Unkrystallisirt.

Zusammensetzung:		Nobel fand:	
Kieselsäure	29,21	28,80	
Ceroxydul	9,79	11,47	
Lanthan- u. Didymoxyd	15,60	14,12	
Yttererde	1,63	1,49	
Beryllerde	4,27	} 17,51	
Thonerde	2,81		
Zirkonerde	5,44		
Eisenoxyd	6,42		
Kalkerde	14,93	16,06	
Magnesia	0,45	Spur	
Natron	2,45	0,83	durch HS Fällbares,
Wasser	5,50		

Das bei 100° getrocknete Mi
säure zerlegt, das Filtrat von d
behandelt, die eigentlichen Erder
Ammoniak gefällt und nach erne
mit warmer Oxalsäure abgeschie
unlöslichen Oxyde des Cers und
neutrales Kalisulfat von einander
säure gelöste Eisenoxyd konnte v
denen Beryllerde nur schwer get
dem durch kohlensauren Baryt a
fiel ein Theil Beryllerde nieder u
mit Salmiak ausgezogen werden.
nächst, um sie von Thonerde etc. z
ammoniakalischer Lösung durch
mit Schwefel gemischt im Wass
nach der Lösung in Königswasser
behandelt, wie eben angeführt.
amonhaltige Lösung rauchte man a
schmolz ihn mit saurem schwefelsa
und kochte mit Ammoniak und C
bis kein Geruch nach Ammonia
Der ungelöste Rückstand war Th
oxyd und Zirkonerde. Das Filt
erde, welche durch Ammoniak
trennt man von Zirkonerde durc
niakniederschlags mit Kali und d
war vorher in einer Sonderprobe

Die in dem ammoniakalische
lichen Erden getrennten Basen: K
wurden auf gewöhnliche Art (Ma
Oxalsäure) getrennt.

In den Oxyden des Cers, die z
bestimmte man durch Kochen mit
Chlor vermittelst der Jodtitrirung
das Ceroxydul.

Das Eisen ist im Mineral z
Oxydul vorhanden, aber Mangel a
stimmung desselben nicht zu.

Das Verf. hält schliesslich das Mineral für verwandt .t dem Erdmannit Blomstrand's.

X.
Der Meteorit von Tula.

Den Verdacht, dass die in dem Tulameteorit enthalnen Silicate Schlackenbruchstücke sein möchten, die bei ›handlung desselben im Essenfeuer hineingeknetet wären, .t bei näherer Untersuchung J. Auerbach nicht bestä;t gefunden (Pogg. Ann. CXVIII, 363). Es fand sich əlmehr bei Durchschneidung eines Stücks des Eisens im nern eine eckige feinkörnige dunkelgraue homogene asse, mit zahlreichen Metallflittern durchsetzt, welche von m umgebenden Eisen zusammengekittet war.

Einen solchen Brocken hat der Verf. analysirt, indem ihn pulverisirte, das Metallische mit dem Magnet auszog .d jeden Theil für sich untersuchte.

Der magnetische Theil betrug 27,13 p.C. des Ganzen ıd war zum Theil in Salzsäure löslich. Der unmagnetihe Theil (72,87 p.C.) zerfiel ebenfalls in einen in Salzure löslichen und unlöslichen Theil.

Der magnetische Theil bestand in 100 Th. aus:

en	54,76	in Salsäure löslich	und	13,18	Kieselsäure.
onerde	9,05			4,12	Chromeisenerz.
:kel u. Kobalt	18,18			1,41	Eisenoxyd u. Thonerde.
gnesia	0,46			0,25	Kalkerde.
				0,25	Magnesia.
	82,45			19,21	

Der unmagnetische Theil enthielt 87,72 p.C. durch ıre zersetzbaren Antheil und dieser bestand in 100 Th. ; :

		Sauerstoff.	Verhältniss.
$\ddot{\text{Si}}$	58,97	30,62	3
$\overline{\dddot{\text{Al}}}$	20,96	9,80	1
$\dot{\text{Fe}}$	9,56		
$\dot{\text{Ca}}$	0,92		
$\dot{\text{Mg}}$	2,02	4,90	½
$\dot{\text{Ni}}$	1,83		
$\dot{\text{Na}}$	4,08		
$\dot{\text{K}}$	1,66		

Der durch Säuren zersetzbare Antheil des un
schen Theils bestand in 100 Th. aus:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
$\ddot{\text{Si}}$	35,49	18,43	1
$\dot{\text{Fe}}$	35,35		
$\overline{\dddot{\text{Al}}}$	8,52		
$\dot{\text{Ca}}$	0,80	20,56	1
$\dot{\text{Mg}}$	19,00		
$\dot{\text{Na}}$	0,84		

Das Tulaeisen enthielt nach früheren Analys
Verf.:

Schreibersit	0,90
Zinn	0,07
Nickel	2,63
Eisen	96,40

Daraus lässt sich etwa folgende Zusammensetzun
ganzen Meteoriten von Tula annehmen:

Nickeleisen	16,70
Chromeisen	0,11
Olivin	72,89
Labrador u. Augit	10,21
Schwefeleisen	Spur

XI.

Der Meteorit von Alessandria.

Ueber die Erscheinungen beim Fall dieses Meteoriten und dessen Eigenschaften giebt A. Schrauf (Pogg. Ann. CXVIII, 362) folgende Notizen:

Am 3. Febr. 1860 gegen Mittag hörte Dr. Oliva in St. Giuliano vecchia unweit Alessandria (Piemont) eine Explosion in der Luft, gefolgt von einem knisternden Geräusch, und wenige Minuten darauf sah Jos. Milanesi zwei Steine aus der Luft fallen, die auf dem Felde etwa 30 Centimeter tief in die vom Froste noch harte Erde drangen. Ausserdem fanden sich noch 5 Stücke etwa 2 Kilometer entfernt davon an den *Cascinali piccinini nei Gerbidi*, von denen eines durch ein Fenster eines Hauses in der *Cascina grassa* auf das Bett fiel. Das Gewicht jedes der Stücke war zwischen 300 und 1000 Grm.

Das von Milanesi gefundene Stück beschreibt Prof. Missaghi als äusserlich schwarz, glatt, wie mit einer Art Firniss überzogen und von unregelmässiger Form mit rundlichen Erhöhungen. An einer Stelle war es nicht mit einer Rinde überzogen, sondern von rauhem Bruch, als wäre es da von einem anderen Stück abgeschlagen.

Der Stein ritzt das Glas, lenkt die Magnetnadel ab, ist innerlich von geringer Consistenz und besteht aus metallischen Massen und unregelmässigen zerreiblichen Körnern, unter denen schwarze und weisse krystallinische (Augit und Epidot?) und aschfarbige und hellgelblichgrüne (Olivin?) zu erkennen sind.

Das spec. Gew. der Rinde ist = 4,861, das des Ganzen 3,815.

Die Zusammensetzung in 100 Th. ergab sich:



Eisen	19,370 (mit
Kieselsäure	37,403
Eisenoxyd	12,881
Magnesia	11,176
Thonerde	8,650
Schwefel	3,831
Kalkerde	3,144
Nickel	1,077
Chrom	0,845
Mangan u. Kobalt	Spur

XII.
Analyse des Meteoreisens
St. Rosa in M

Bei dieser Besitzung im Staa
nach Posselt Meteoreisen in gros
durch das Gesteingeröll zerstreut.
haus eine Analyse gemacht (Pog

Die Masse ist dicht und homo
und mit einer schwer ablösliche
überkleidet. Die Widmannstät
sich nicht auf der polirten Anschli

Die Analyse geschah durch Z
indem das Eisenstück als positiver
rende Chlorwasserstoffsäure dient
wiederholt mit Salzsäure digerirt v
Phosphorsäure wurde mittelst kol
schieden.

Der in Salzsäure unlösliche Rüc
des Ganzen und bestand aus g
Schreibersit.

Die Zusammensetzung war in

	in der Lösung:	im Rücksta
Fe	95,54	0,532
Ni	2,902	0,361
Co	0,532	0,018
P	0,868	0,178

ahezu übereinstimmend mit der von Smith mitgetheilten
nalyse eines Meteoreisens von derselben Fundstätte (s.
ies. Journ. LXVI, 425).

XIII.

Jeber die Chlorderivate des Toluens (zweifach und dreifach gechlortes Toluen)

at A. Naquet eine Reihe von Untersuchungen veröffentcht, deren Resultate wir im Nachfolgenden kurz mittheilen:

Der Verf. (Compt. rend. t. LV, p. 407) hatte die Abcht, eine Untersuchung der gechlorten Derivate der vier ohlenwasserstoffe zu unternehmen, welche man unrichtigereise als Homologe des Benzins betrachtet, und begann it dem Studium der Zersetzungsproducte des Toluens urch Chlor. Er wandte sich den höheren Chlorsubstituten ı, da das Monochlortoluen von Deville und Cannizaro, das Bichlortoluen von Beilstein bereits unterıcht ist.

Diese höheren Producte sind aber ausserordentlich hwierig zu reinigen, weil ihr Siedepunkt so hoch liegt, ıss sie unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destil-en. Der Verf. hat daher in der Leere destillirt und erelt nach zahlreichen fractionirten Destillationen eine kleine enge eines Körpers, der bei der Analyse die Zahlen gab:

C	42,39
H	2,89
Cl	53,93

iese entsprechen der Formel $C_7H_5Cl_3$, welche erfordert:

C	42,96
H	2,56
Cl	54,47

Der kleine Verlust an C und Cl (zusammen 0,89 p.C.) ihrt wohl von einem geringen Wassergehalt des Trichlorluens her, welches eine solche Verwandtschaft zum Wasser

hat, dass es dasselbe aus der Luft
längerem Aufbewahren über Chl
zurückhält, wie man sich durch
wässertem Kupfervitriol überzeuge

Das *Trichlortoluen*, $C_7H_5Cl_3$,
aromatisch riechende Flüssigkeit,
siedet gegen 240° unter gewöhnlic
unter 0,01 Mm. Druck geht es zwi
Sein spec. Gew. ist 1,44.

Die weiteren Untersuchungen
waren namentlich darauf gerichtet
chlortoluen nicht identisch mit de
Rosing durch Einwirkung von Fü
Benzoylchlorür erhaltenen Substan
besitzt.

Der Verf. untersuchte zunächs
scher Kalilösung auf *Bi- und Trichlorto*
p. 129).

Nach Cannizzaro geht da
alkoholische Kalilösung in Aethyl-
über.

Wicke erhielt bei Behandlu
Aethernatron eine Verbindung vo
zoëaldehyd, $C_7H_6O, C_4H_{10}O$, anal
früheren Mittheilungen des Verf.
von alkoholischer Kalilösung statt
zoëaldehyd. Später zeigte dann E
chlortoluen identisch mit Chlorobe
noch beim Erhitzen mit alkoholisc
Benzoylhydrür.

Der Verf. hat diese Versuche
erhitzte Bichlortoluen mit alkoholis
schmolzener Röhre, während meh
war kein Gas gebildet worden, d
Wasserbade zur Entfernung des
der Rückstand mit Wasser aufgen
eine ölige Schicht, die durch einen
und fractionirt destillirt wurde, w

äther enthielt, der vom Monochlortoluen herrührt, das durch Destillation nicht vom Bichlortoluen zu trennen ist.

Die zwischen 215 und 225⁰ übergegangene Flüssigkeit gab C = 62,76, H = 6,25 p.C. entsprechend nahezu der Formel $C_9H_{11}ClO$.

Nach abermaliger Destillation gab der zwischen 218 und 222⁰ übergegangene Theil C = 62,53, H = 6,06, welche Zahlen besonders für Kohlenstoff besser der obigen Formel entsprechen.

Bei einer dritten Destillation ging zwischen 215 und 220⁰ fast alles über und die Analyse führte genau auf die Formel $C_9H_{11}ClO$.

C	63,38	C_9	63,34
H	5,86	H_{11}	6,04
Cl	20,77	Cl	20,82

Die Entstehung dieses Körpers kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$\underset{\text{Bichlortoluen.}}{C_7H_6Cl_2} + \underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_9H_{11}ClO.$$

Die Verbindung ist eine klare angenehm riechende Flüssigkeit, siedet ohne Zersetzung zwischen 215 und 220⁰ mit einem festen Punkte bei ungefähr 218⁰ und hat 1,121 spec. Gew. bei 14⁰.

Nach der Formel scheint die Verbindung analog dem Chloroäthylen des gewöhnlichen Aldehyd's zu sein, das Würtz und Frapoli durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge von Aldehyd und absolutem Alkohol erhielten.

Als Trichlortoluen während mehrerer Tage ebenso mit alkoholischer Kalilösung auf 100⁰ erhitzt, die Flüssigkeit wie oben im Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen wurde, schied sich eine geringe Schicht der soeben beschriebenen Verbindung ab. Sie rührt von etwas Bichlortoluen her, das durch Destillation nicht von Trichlortoluen zu trennen ist. Die abfiltrirte wässrige Flüssigkeit gab mit Salzsäure einen weissen in Aether löslichen Niederschlag. Dieser hat saure Eigenschaften, Geruch wie Benzoësäure und giebt ein Kalksalz, das unter

dem Mikroskop identisch mit benzoësaurem Kalk erscheint (Diese Krystalle unterscheiden sich übrigens wie Lautemann gefunden hat sehr von dem salylsauren Kalk wie ihn Kolbe und Lautemann darstellten.) In Alkohol gelöst und mit Chlorwasserstoff behandelt gab diese Säure eine flüssige Ausscheidung mit Wasser, die bei 210—212° destillirte und bei der Analyse die Zahlen lieferte:

			Berechnet.
C	71,58	71,74	72,00
H	6,74	7,11	6,66

also der Formel des Benzoësäureäthers $C_9H_{10}O_2$ entsprechend.

Die Umwandlung des Trichlortoluens in benzoësaures Kali wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$C_7H_5Cl_3 + 4\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O + 3\left\{\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Diese Reaction ist analog der, nach welcher das Chloroform in ameisensaures Kali übergeht, und machte die Identität des Trichlortoluens mit dem von Schischkoff und Rósing aus Fünffach-Chlorphosphor und Benzoylchlorür erhaltenen Producte sehr wahrscheinlich, wovon aber weitere Versuche des Verf. (Compt. rend. t. LVI, p. 484) das Gegentheil zeigten. Als nämlich Trichlortoluen während mehrer Tage mit Wasser auf 200° erhitzt wurde, war keine Benzoësäure entstanden; während Schischkoff und Rosing aus ihrem Chlorür schon durch Erhitzen mit Wasser auf 150° diese Säure erhielten.

XIV.
Ueber das Chlorobenzol.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. t. LVI, p. 222.)

Bei meinen Versuchen über die Einwirkung des Fünf-
ch-Chlorphosphors auf organische Substanzen zeigte sich,
ss dabei alle Aldehyde der Benzoësäuregruppe ihren
uerstoff gegen eine äquivalente Menge Chlor austauschen
d Phosphoroxychlorür sich bildet:

$$PCl_5 + C_{2m}H_{2n}O_2 = PCl_3O_2 + C_{2m}H_{2n}Cl_2.$$

Das Bittermandelöl speciell giebt dabei den von mir
hlorobenzol genannten Körper:

$$PCl_5 + C_{14}H_6O_2 = PCl_3O_2 + \underset{\text{Chlorobenzol.}}{C_{14}H_6Cl_2}.$$

Später fand ich, dass dieses Chlorobenzol identisch mit
n Bichlortoluen ist, und dass letzteres durch Destillation
it rothem Quecksilberoxyd Bittermandelöl liefert, man also
Toluen ein Mittel hat, leicht den Benzoësäure-Alkohol
d das Aldehyd erhalten zu können (vergl. III. Bd. meines
raité de Chimie). Beilstein bestätigte einige Monate
äter diese auffallende Identität.

Ferner fand ich, dass unter dem gleichzeitigen Einfluss
er Wärme und des Sonnenlichtes durch Chlor eine Reihe
herer Chlorsubstitute aus dem Chlorobenzol erhalten wer-
en können, nämlich:

$$C_{14}H_5Cl_3$$
$$C_{14}H_4Cl_4$$
$$C_{14}H_2Cl_6.$$

Diese Verbindungen sind identisch mit den von H.
eville bei Einwirkung von Chlor auf Toluen erhaltenen
erbindungen.

Das letzte Glied dieser Reihe, $C_{14}H_2Cl_6$, krystallisirt
hr schön und zeigt alle Eigenschaften des von Deville
schriebenen sechsfach gechlorten Toluens. Diese verlän-

gerte Einwirkung des Chlors auf Chlorobenzol, verglichen mit dem Verhalten desselben gegen Bichlortoluen bestätigt demnach ebenfalls die Identität beider Substanzen. Dagegen hat Naquet ziemlich starke Verschiedenheiten zwischen beiden gefunden, und auf solche scheint auch nachfolgender Versuch hinzudeuten.

Ich habe schon lange beobachtet, dass Chlorobenzol beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen mit alkoholischer Kalilösung eine grosse Menge Bittermandelöl giebt, das normal zwischen 180 und 182° siedet und an der Luft eine schöne Krystallisation von Benzoësäure liefert. Als ich nun Naquet's Mittheilung las, glaubte ich, es haben vielleicht Irrthümer bei meinen früheren Versuchen stattgefunden und wiederholte sie desshalb, kam aber zu den früheren Resultaten. Ich erhielt als Hauptproduct der Einwirkung obenerwähnter Substanzen auf einander bei 100° Bittermandelöl, welches zwischen 180 und 184° fast ganz überdestillirte, dann stieg das Thermometer rasch und die letzte Portion destillirte bei 210—220°. Dieses letzte Product, welches höchstens $\frac{1}{10}$ des rohen öligen Products ausmacht, enthält Chlor und ist desshalb aller Wahrscheinlichkeit nach die von Naquet beschriebene Substanz.

Die zuerst destillirte Portion gab bei neuer Rectification genau zwischen 180 und 182° siedendes Bittermandelöl, das an der Luft in Benzoësäure überging, bei 200° mit Kalihydrat rasch benzoësaures Kali, mit Ammoniak Hydrobenzamid lieferte und auch bei der Analyse die Zusammensetzung des Bittermandelöls ergab. Dieselben Resultate erhielt ich, so oft ich Kali auf Chlorobenzol einwirken liess; das dabei fast ausschliesslich entstehende Product ist Benzoylhydrür, ein Resultat, das ganz verschieden ist von dem von Naquet erhaltenen bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bichlortoluen. Es fragt sich nun, ob diese Verschiedenheiten von den Mengen der reagirenden Substanzen herrühren, oder ob das Chlorobenzol etwa einiges von seiner ursprünglichen Constitution beibehalten hat, in Folge dessen es so leicht in Benzoylhydrür übergeht, wenn es mit nascirendem Sauerstoff zusammengebracht wird.

Als ich Chlorobenzol unter Wasser in einer offenen
asche sich selbst überliess, bildete sich eine schöne Kry-
llisation von Benzoësäure, ich glaubte desshalb, es finde
fangs eine Zersetzung des Wassers und Bildung von
ttermandelöl statt und dieses gehe dann durch directe
xydation in Benzoësäure über. Um darüber klar zu wer-
n erhitzte ich Chlorobenzol mit Wasser in verschlossener
ihre während 24—36 Stunden auf 125—135°. Das ent-
ndene Oel, leichter als Wasser und stark nach Bitter-
ndelöl riechend erwies sich nach Reinigung mit Kali-
ung und Trocknen über Chlorcalcium durch die ver-
iedensten Reactionen als Bittermandelöl. Es hat dess-
lb bei seiner Entstehung folgender Vorgang stattgefunden:

$$\underset{\text{Chlorobenzol.}}{C_{14}H_6Cl_2} + 2.HO = 2.HCl + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_{14}H_6O_2}.$$

Eine wässrige Lösung von Kali giebt dieselben Resul-
te, statt der Salzsäure entsteht natürlich Chlorkalium.
ich eine Lösung von Ammoniak in Alkohol von 0,80
ebt mit Chlorobenzol in verschlossener Röhre Salmiak und
Alkohol gelöstes Bittermandelöl.

Das Chlorobenzol giebt also mit Chlor eine Reihe von
bstitutionsproducten, die identisch mit den von Deville
s Chlor und Toluen erhaltenen sind, und unter dem Ein-
ss vieler sauerstoffhaltiger Körper durch einfache Doppel-
rsetzung Bittermandelöl, aus dem es entstanden ist. Diese
sultate mit denen von Naquet zusammengehalten schei-
n daher zu zeigen, dass wenn auch das Chlorobenzol und
chlortoluen sich in gewissen Punkten identisch zeigen, es
ch Reactionen giebt, welche diese Identität nicht absolut
cheinen lassen.

In Bezug auf diese Notiz hat A. Naquet (Compt. rend.
LVI, p. 482) weitere Mittheilungen gemacht.

Das Bichlortoluen, dessen er sich zu seinen Versuchen
diente, enthielt einfach gechlortes Toluen und gab ausser
m Chlorür, $C_9H_{11}ClO$, eine gewisse Menge des Aethyl-
nzäthyläthers Cannizzaro's, welcher bei 185° flüchtig
. Da nun die procentische Zusammensetzung dieses

Aethers sowie des Benzoylhydrürs
es möglich, dass der genannte Aetl
und dasselbe bei den ersten Versu
ist. Als der Verf. die Flüssigkeit
handelte erhielt er in der That ei
von Krystallen, aus denen eine I
werden konnte, die den Geruch d
leider reichte sie aber nicht zur A

Es war also wie bei Cahours
alkoholischer Kalilösung auf Bichl
und ein chlorirtes Product entstand
Menge. Um sich nun zu überzeug
ersteren nicht von der Temperatu
200 Grm. Bichlortoluen mit einer
Kali in Alkohol gemischt, wobei E
Temperatur zu sinken schien, w
Wasserbad gebracht und mit einen
so verbunden, dass der gebildet
konnte. Nach 4—5 Stunden wur
in Wasser aufgenommen, das obens
stillirt und mit concentrirter Natronl
dieses Mal waren aber keine Kry
Menge entstanden. Da in den früh
erhitzt worden war, so schloss de
niedrigeren Temperatur das Bitte
leicht bilde. Alle Versuche also d
Bittermandelöl umzuwandeln, sei es
lösung oder durch Silberoxyd gal
Auch Beilstein fand bei Einwir
Kalilösung auf Bichlortoluen keine

Ob nun hiernach eine Identitä
dem Chlorobenzol angenommen wer
unentschieden. Er hat wie Caho
halten und glaubt, dass vielleich
denen sie beide experimentirten (C
keiten, Temperatur, Dauer des Ver
der verschiedenen Resultate sind.

XV.
Ueber Chlorobenzol und Bichlortoluen.

Von

Aug. Cahours.

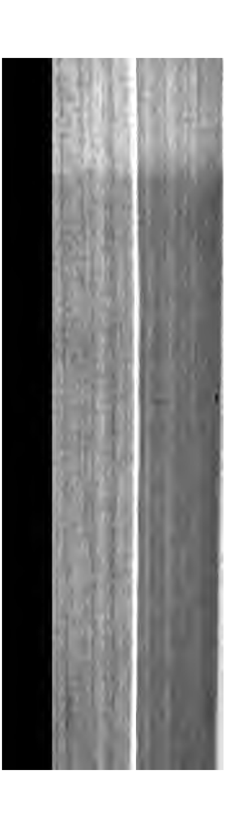
(Compt. rend. t. LVI, p. 703.)

Der Zweck dieser Notiz ist, nachzuweisen, dass zwichen dem Chlorobenzol und Bichlortoluen nur eine reine und einfache Isomerie existirt und keine wirkliche Identität, wie man annehmen könnte, wenn man ihre Umwandlung in Bittermandelöl berücksichtigt, welche unter dem Einfluss von rothem Quecksilberoxyd eintritt.

Bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Bichlortoluen erscheint das Bittermandelöl nur als Nebenproduct, während bei Chlorobenzol und Kalilösung das Product von Jaquet nur in sehr geringer Menge auftritt. Während ferner bei 130—140° das Chlorobenzol vollständig durch Wasserdampf in Bittermandelöl umgewandelt wird, liefert das Bichlortoluen unter denselben Umständen davon keine Spur.

Diese leicht zu constatirenden Thatsachen schliessen jeden Gedanken an identische Constitution beider Substanzen aus. Die wirkliche Identität zweier Substanzen sollte in der That nur angenommen werden, wenn sie gleiche physikalische Eigenschaften besitzen und durch dieselben Reagentien genau identische Producte geben. Da aber isomere Körper unter dem Einfluss energischer Agentien fast immer gleiche Producte liefern, so muss man sich hüten, aus einer einzigen solchen Reaction auf ihre Identität zu schliessen.

So geben z. B. das Methylsalicylat und die Anissäure, zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung aber von verschiedener Constitution, wie äussere Eigenschaften und die Fundamentalreactionen sofort zeigen, beide Anisol, wenn sie mit einer alkalischen Base auf 300° erhitzt werden.



beständigere Reagentien wie Kali oder
wirken, so wandelt sich nur das Chlorob
in einem Zustande grösserer Beweglichk
vollständig in Bittermandelöl um, aus den

Bei Einwirkung von Chlor auf Bic
nach Naquet ein Substitutionsproduct (
beobachtet, dass sich das Chlorobenzol g
und ein Product von gleicher Zusammer

Nur scheinen sich diese Producte
nähern als das Chlorobenzol und Bichlo
quet's Verbindung giebt mit alkoholisch
zoësaures Salz, und dasselbe erhielt ich
aus Chlorobenzol, wonach sie identisch
Während aber dieses letztere auch be
Wärme und Wasser, durch Erhitzen in
Röhren auf 140°, Benzoësäure liefert,
toluenderivat nach Naquet unter den
keine Spur dieser Säure. Es ist wahr
beabsichtige diess nachzuweisen, dass
substitute des Chlorobenzols und Bichlo
und mehr nähern, ja endlich identisch w
mit dem zweifach gechlorten Essigsäu
Ameisenäther der Fall ist. Beide Subs

'ei isomere Körper betrachtet werden, da zu grosse Ver-
ıiedenheiten in anderen Reactionen vorhanden sind. Denn
:nn auch das Bichlortoluen in gewissen Fällen eine Nei-
ng zeigt, Verbindungen aus der Benzoësäuregruppe zu
den, so zeigt es doch in anderer Beziehung eine Bestän-
;keit, welche man bei dem Chlorobenzol nie beobachtet.

Es ist diess kein isolirter Fall. So giebt z. B. das Tri-
əmhydrin, $C_6H_5Br_3$, welches Berthelot durch Einwirkung
n Bromphosphor auf Glycerin erhielt unter dem Einfluss
n Kalihydrat oder Silberoxyd mit der grössten Leichtig-
it wieder Glycerin, und ebenso verhält sich das Tribrom-
yl, welches Würtz bei Einwirkung von Brom auf Jodallyl
ıielt, dagegen liefert das mit beiden Bromverbindungen
ımere bromirte Propylenbromür, erhalten durch successive
nwirkung von Brom, Kali und abermals Brom auf Pro-
len keine Spur Glycerin.

Nun stammt aber das Tribromhydrin direct vom Gly-
rin ab und ebenso das Tribromallyl, nur in weiterer Li-
e, daher ihre Neigung durch chemische Kräfte in die
uttersubstanz überzugehen, während die Erzeugung des
'omirten Propylenbromürs weder in einer nahen, noch in
ner fernen Beziehung zum Glycerin steht.

Wenn zwei Körper, welche gleiche procentische Zu-
mmensetzung, gleiches Aequivalent, gleiche mechanische
ruppirung und offenbar identische physikalische Egen-
ıaften besitzen, auf zwei bestimmt verschiedene Arten
:standen sind, so scheinen sie in allen Umwandlungen
ı wenn keine Dislocation des Moleküls eintritt, etwas zu
ıalten, welches an ihren Ursprung erinnert, und welches
n in ihren Derivaten wiederfindet. So zeigen die Ver-
dungen, welche unter dem Einfluss von Naturkräften
standen sind, sehr wesentliche Verschiedenheiten von
en Isomeren, welche unter dem Einfluss höherer Tem-
'aturen und energischer Reagentien gebildet wurden*).

*) Wenn wir 2 Reihen von Alkoholen annehmen, die einen durch
rung entstanden, wie der gewöhnliche Alkohol und seine höheren
ologen, die anderen durch trockne Destillation gewisser orga-
cher Stoffe, wie der Holzgeist und der Caprylalkohol von Bouis,

Schliesslich sei noch bemerkt
erhalten aus Phosphorchlorid und (
Art des Chlorobenzols zurückgef
alkoholische Kalilösung oder dur
schlossenen Gefässen bei 140—15(

Dieses Mittel von einer chlor
sprechende sauerstoffhaltige übe
es allgemein anwendbar ist, unter
interessante Reactionen liefern.

XVI.

Notize

1) Neues Doppelsalz der unt

Wenn nach A. Peltzer (A
CXXVI, 351) das durch Vermis
saurem Natron und Kupfervitriol
Ammoniak gelöst wird, so sch
dunkelblaue glänzende Nadeln de
Man erhält dasselbe auch als vi
eine mit Ammoniak übersättigte
eine mit unterschwefligsaurem Na
vitriollösung zu gleichen Raumtl
werden.

---

so ist es sehr wahrscheinlich, dass man
zweier isomerer Producte beider Reihe
nicht identische Derivate wird erhalte
sehr interessant zu untersuchen, ob de
ger Flüssigkeiten erhaltene Alkohol v
Alkohol ist, der durch Vereinigung vo
Kohlenwasserstoff entsteht, wie man ihn
Substanzen bei hoher Temperatur erhä

Das trockne Salz riecht beim Reiben nach Ammoniak, verliert bei 100° nur 0,305 p.C., giebt weiter erhitzt ein weisses Sublimat (mit den Eigenschaften des Sulfitammons) und hinterlässt Schwefelkupfer, Natronsulfat und etwas unterschwefligsaures (?) Natron. In Wasser löst sich das Salz nicht, sondern zersetzt sich damit: im Kochen entweicht Ammoniak, es fällt zuerst ein weisses Pulver, dann Schwefelkupfer und die Flüssigkeit entfärbt sich fast völlig. Kalte Salzsäure löst allmählich das Salz und scheidet dafür ein anderes weisses aus, dabei färbt sich die Lösung erst grün, hierauf braun (Schwefelkupfer). Das weisse Salz verhält sich wie Rammelsberg's Doppelsalz $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}_3\dot{\mathrm{€u}}\ddot{\mathrm{S}}_4\dot{\mathrm{H}}_2$.

Essigsäure löst das Salz, ohne dass (im Dunkeln) schweflige Säure entweicht, mit gelblichgrüner Farbe und aus dieser Lösung wird durch Weingeist anfangs ein weisses, dann ein canariengelbes ammoniakfreies Salz gefällt, welches nur Kupferoxydul, kein Kupferoxyd enthält, sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst und dann mit *Schwefelammon keine Fällung* erleidet, denn der im Beginn entstehende rothbraune Niederschlag löst sich im Schwefelammon mit braungelber Farbe wieder auf. Auch die mit Ammoniak übersättigte Lösung des ursprünglichen Salzes zeigt gegen Schwefelammon dasselbe Verhalten. Die vom canariengelben Salz getrennte weingeistige Flüssigkeit enthält keine unterschweflige Säure mehr, sondern Schwefelsäure, Natron, Kupferoxyd, Ammoniak.

Mit Kalilauge erhitzt scheidet das Salz Kupferoxydul und Kupferoxyd ab und Ammoniak entweicht.

Die Analyse, in welcher die unterschweflige Säure durch Oxydation mit chlorsaurem Kali bestimmt wurde und eine Trennung des Kupferoxyduls vom Oxyd nicht gelingen wollte, lieferte Zahlen, welche unter der Voraussetzung, dass das Oxydul und Oxyd zu gleichen Aequivalenten anwesend sind, mit der Formel $2.\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{€u}}\ddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\ddot{\mathrm{S}} + 2.\mathrm{NH}_3$ ziemlich gut übereinstimmen.

Die procentige Zusammensetzung ist:

Der Verlust in beiden Analysen als
Säure angenommen (da in beiden etwas Schw
blieb) und zu der für $\ddot{S}$ erhaltenen Zahl hin
die nebenstehenden Zahlen 47,28* und 48,08

2) Ueber Hofmann's Reaction auf

Die von L. Hofmann angeführte Reac
Chem. u. Pharm. CXXV, 121), vermöge d
kleine Mengen Phosphor (als solcher) daran e
sollen, dass die denselben enthaltende Flüssigl
felammonium eingedampft und der Rückst
chlorid befeuchtet eine vorübergehende vi
annimmt, haben Dr. Huppert (Ann. d. Chem
und J. Specht (ibid. p. 373) genau geprüf
fragliche Färbung bestätigt gefunden, aber a
keine Spur von Phosphor in der untersuch
vorhanden war.

[Die beiden Experimentatoren enthal
Aeusserung über die Ursache der violetten
scheint sie sehr nahe zu liegen. Es wird
dem Schwefelammon entstandene unterschw
moniak sein, welches wie bekannt die Eisen

XVII.
Die Verbrennungsproducte der Schiesswolle und des Schiesspulvers.

Von

Ludwig v. Károlyi.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. u. Febr. 1863.)

Die nach der Methode des Herrn General-Majors Freiherrn von Lenk in Hirtenberg bei Wiener-Neustadt fabricirte Schiesswolle ist seit mehreren Jahren in der K. K. Genietruppe als Sprengpräparat eingeführt, und obwohl ihrer Anwendung zu Geschützladungen noch Schwierigkeiten entgegentreten, wird sie auch von der K. K. Artillerie zu Füllung der Hohlprojectile gebraucht.

Namentlich die erstere Verwendungsart veranlasste das K. K. Genie-Comité, dem der Verf. zugetheilt ist, Untersuchungen über die Verbrennungsproducte der Schiesswolle anstellen zu lassen. Im Laufe der Untersuchungen schien es gerathen, das dabei befolgte Verfahren auch auf das Schiesspulver anzuwenden.

I. Analyse der Verbrennungsproducte der Schiesswolle.

Das rasche Abbrennen der Schiesswolle und die damit verbundene brisante Wirkung verhinderte mich zur Erzeugung ihrer Verbrennungsproducte Prof. Bunsen's vortreffliche Methode*), zum Verbrennen des Schiesspulvers behufs der Analyse der Verbrennungsproducte, zu benutzen. Ich musste vielmehr daran denken, die Verbrennung im luftleeren Raume vorzunehmen und habe zu diesem Ende ein Eudiometer von nahezu 1 Meter Länge verwendet, welches zum Unterschiede von den gewöhnlichen Eudiometern am obern Ende statt mit zwei Platindrähten versehen zu sein, von einem ganzen, sehr dünnen Platindraht

*) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. CII, 325. Dies Journ. LXXV, 224.

durchzogen war. An diesem Draht wurden ungefäh
20 Milligrm. Schiesswolle befestigt, das Rohr mit
silber gefüllt, die Luft möglichst gut daraus entfe
durch Aufstellen in der Quecksilberwanne ein leere
erzeugt. Mit Hülfe einer galvanischen Batterie kon
Draht zum Glühen, somit die Schiesswolle zur E
gebracht werden, worauf alle eudiometrischen Ope
in dem Rohre ausgeführt wurden, nachdem ein Vor
ergeben hatte, dass das auf diese Weise erzeugte
Stickstoff, Stickoxydgas, Kohlensäure, Kohlenoxyd,
gas und Wasserdampf bestand.

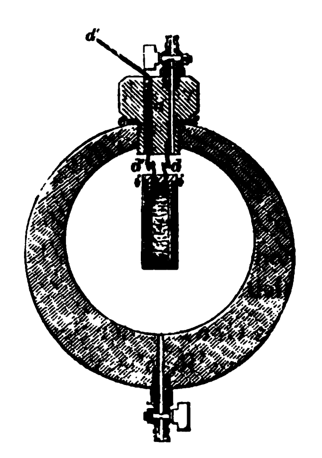
	Vol.	Druck.	Temp.	V
Anfangsvolumen	374,53	0,1186	12°	
Im Dampfapparat	415,83	0,1768	95	
Nach Absorption des NO_2	361,80	0,1078	11,2	
„ „ der CO_2	328,06	0,0850	10,5	
„ Zusatz von Luft	481,25	0,2372	12,3	1
„ „ „ Sauerstoff	497,56	0,2510	12.5	1
„ der Explosion	466,21	0,2212	11,2	
„ Absorption der CO_2	430,57	0,1855	10,4	
„ Zusatz von H	477,25	0,2301	11,7	10
„ der Explosion	443,38	0,1983	12,6	8

Aus den Absorptionen ergiebt sich der Gehalt an
oxydgas und Kohlensäure, aus der Volumsvermehru
Dampfapparat der Gehalt an Wasser; aus dem Vol
76,97, welches nach Entfernung der aus den brenn
Gasen entstandenen Kohlensäure zurückbleibt, erhält
nach Abzug des unverbrannten Sauerstoffs und des mi
atmosphärischen Luft zugesetzten Stickstoffs, die M
des Stickstoffs, während die brennbaren Gase nach
Formeln in Bunsen's gasometrischen Methoden bere
werden.

Auf 100 enthält daher das Schiesswollgas:

	dem Volumen nach:	dem Gewichte nach:
Kohlenoxyd	28,55	28,92
Kohlensäure	19,11	30,43
Grubengas	11,17	6,47
Stickoxydgas	8,83	9,59
Stickstoff	8,56	8,71
Kohle	1,85	1,60
Wasser	21,93	14,28
	100,00	100,00

: zur Analyse verwendete Schiesswolle hatte die
hnittliche Zusammensetzung $C_{24}H_{17}N_5O_{38}$, woraus
ch Abzug der Resultate der Gasanalyse der ausge-
ıe und hier hinzugerechnete Kohlenstoff ergiebt.
se einfache und scheinbar tadellose Methode hat
derholt gezeigt, dass bei Anwendung eines etwas
n Quantums Schiesswolle unter sonst gleichen Um-
, wenn also verhältnissmässig ein grösserer Druck
brennung entgegengesetzt wird, das Mengenverhält-
Verbrennungsproducte sich ändert, und zwar ver-
sich das Quantum Stickoxydgas in dem Maasse als
r Druck vermehrt. Es scheint somit die Desoxy-
ler Stickstoffverbindung während der Verbrennung
vollständiger vor sich zu geben, je grösser die Ar-
welche die Schiesswolle während ihrer Verbrennung
chten hat.
ser Umstand führte mich auf den Gedanken, der
volle während der Verbrennung einen bestimm-
zwar so geregelten Widerstand entgegenzusetzen,
gerade in dem Momente weicht, wo die ihn be-
le Schiesswolle vollständig abgebrannt ist, ich ver-
desshalb in einer luftleer gepumpten 60pfündigen
ein mit Schiesswolle gefülltes Gefäss, welches den
ı Widerstand bietet,
galvanischer Zündung
rengen zu bringen.
las Bohrloch der Bombe
h ein starker eiserner
einschrauben, welcher
fe guter Belederung *e*
tdichte Verschliessen
ıbe gestattet. Dieser
enkopf ist bei *b* mit
kurzen, durch einen
erschliessbaren Rohre
ı, durch welchen das
: Vacuum während
neren Operation er-
wird. Bei *d'* geht ein Kupferdraht mittelst Gutta-



percha isolirt durch den Kopf;
kleiner Haken; an diesem, wie
draht werden die mit Schiesswoll
sprengen bestimmten Gefässe mit
gehängt, welche die Entzündu
Bei dem Versuche wird die Bon
Hahn verschlossen und durch
Smee'schen Batterie von sechs
Schiesswollgefäss eingesetzte Pla
bracht und derart das Gefäss ge
zusehen, dass man es auf diese
hat die Schiesswolle unter versc
verbrennen, als auch die entsteh
von atmosphärischer Luft zu erh

Die Widerstandsfähigkeit de
tig getroffen sein und ihr Raumi
werden, dass das nach der Exp
der Bombe ½ Atmosphäre Ueber
der weiteren Untersuchung in
werden zu können.

Die Explosionsgefässe waren
Ende verschlossene Hohlcylinder,
Ende durch einen Kopf luftdicht
ten, in welchen die Vorrichtung
angebracht war. Zu diesem Zwec
Aushöhlung versehen, in welche
einerseits an dem direct, anderse
den Kopf gehenden Kupferdraht b
drähte sind ausserhalb des Deck
welche zur Befestigung des Cylind
des Bombenverschlusses beziehun
Stromleitung dienen.

Das Gewicht der Schiesswolle
die luftleere Bombe von 5216 C.C
deutet, mit einer hinreichenden S
habe ich empirisch bestimmt un
Da 10 Grm. Wolle, etwas comprim
Centim. Länge und 2 Centim. Du

waren hiermit die inneren Abmessungen der Cylinder bestimmt. Die Wanddicke der Cylinder ergab sich ebenfalls lurch empirische Versuche, aus welchen folgte, das gerade ›ei 8 Millim. Wanddicke die Cylinder ohne Feuererscheinung :ersprangen, also der gemachten Bedingung gemäss auch lie Schiesswolle in dem Momente abgebrannt war, wo der Cylinder zersprang. Eines eigenthümlichen Umstandes muss ch bei dieser Gelegenheit erwähnen, der mir bei Bestimnung der Wanddicke der Cylinder auffiel und der zur Charakteristik der Schiesswolle beitragen dürfte. Ich habe ämlich zur genannten Untersuchung der Reihe nach Cynder von 4, 6 und 8 Mm. Wanddicke mit Schiesswolle efüllt und in einer Grube gesprengt. Obgleich die Cyliner von 4 und 6 Mm. verhältnissmässig eine grössere Schiesswolladung enthielten, waren deren Spengstücke doch beeutend grösser als jene der Cylinder von 8 Mm. Wandtärke. Erstere wurden oft nur der Länge nach gespalten, ır Deckel und Boden blieb unversehrt, während die Sprengtücke der Cylinder von 8 Mm. Wanddicke kaum grösser 'aren als Haselnüsse.

Statt der eben beschriebenen Sprenggefässe konnte ıan eben so gut und vielleicht entsprechender den chemichen Laboratorien solche aus Glas herstellen.

Man nimmt sehr starkwandige Glasröhren und kittet n beiden Enden luftdicht Korke ein, nachdem man einen erselben mit der galvanischen Zuleitung und dem Platinrähtchen versehen hat. Die Länge der Gefässe und deren Vanddicke kann sodann der Gasmenge und dem gewünschen Widerstand entsprechend geregelt werden.

Die qualitative Analyse der unter den oben beschrieenen Umständen erhaltenen Verbrennungsproducte der chiesswolle ergab: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Vasserstoff, Grubengas und eine Spur einer schwefelhaltien Gasart, wahrscheinlich eine Schwefelkohlenstoffverbinung, welche ihrer geringen Menge wegen der Analyse entng und nur durch den Geruch wahrgenommen werden onnte. Diese rührt vermuthlich von der der Schiesswolle nhaftenden Spur von Schwefelsäure her, welche entweder



Wasserstoff	3,16	
Stickstoff	12,67	
Kohlenstoff	1,82	
Wasserdampf	25,34	
	100,00	1

Wie erwähnt, wurden die Sprenggef
Schiesswolle gefüllt, welche ein Gasquant
bei 0° und 1 M. Druck lieferten. Der
ist nämlich bei 16° und 0,7382 M. Druc
bis zu diesem Druck ausströmende Gasm
C.C., folglich gaben 10 Grm. Schiesswolle
und 0,7382 M. Druck. Berechnet man a
der Analyse das Gasquantum, so ergiebt
Schiesswolle 5764,2 C.C. Verbrennungsga
der wirklichen Messung genügend überei

Vergleicht man die Resultate der
Analyse mit jenen der obigen in der
Leere vorgenommenen, so ergiebt sich:

1) Dass die Verbrennungsgase in bei
bar sind.

2) Dass die im luftleeren Raum er
bedeutende Menge Stickoxydgas enthalte

t, wo sie den ihr gesetzten Widerstand zu beseitigen be-
nnt.

Beide Thatsachen haben bei der Verwendung der
:hiesswolle zu Sprengwirkungen eine praktische Bedeu-
ng.

. Analyse der Verbrennungsproducte des Schiesspulvers.

Da die Verbrennung der Schiesswolle unter Umständen,
ie sie bei Minen vorkommen, von so verschiedenem Ein-
ıss auf die Verbrennungsproducte derselben ist, war zu
ıtersuchen, wie sich das Schiesspulver unter solchen Um-
inden benimmt. Leider konnte ich, da meine Unter-
chungen militärischen Zwecken gewidmet waren, nur das
terreichische Gewehr- und Geschützpulver analysiren und
mit kann man nur einen oberflächlichen Vergleich mit
n Resultaten von Bunsen anstellen, welche sich auf frei
brennendes Jagdpulver beziehen.

Das Verbrennen des Schiesspulvers geschah in der
ftleer gepumpten Bombe, wie das Verbrennen der
:hiesswolle, mit dem Unterschiede, dass wegen der gerin-
ren Wirkung des Pulvers und um ein gleich grosses
uantum Gas zu erhalten, der Ladungsraum der Spreng-
fässe grösser, hingegen die Wanddicke derselben kleiner
in musste als bei den Sprenggefässen der Schiesswolle.
ie Aushöhlung des Deckels wurde mit Mehlpulver an-
efüllt.

Die Zusammensetzung der zur Untersuchung verwen
eten zwei Pulversorten war:

Geschützpulver.

Salpetersaures Kali	73,78	
Schwefel	12,80	
Kohlenstoff	10,88	Kohle
Wasserstoff	0,38	Kohle
Sauerstoff	1,82	Kohle
Asche	0,31	Kohle
	100,00	

Gewehrpulver.

Salpetersaures Kali	77,15	
Schwefel	8,63	
Kohlenstoff	11,78	Kohle.
Wasserstoff	0,42	
Sauerstoff	1,79	
Asche	0,28	
	100,00	

Während das von Bunsen und Schischkoff untersuchte Jagdpulver zusammengesetzt war aus:

Salpetersaurem Kali	78,99	
Schwefel	9,84	
Kohlenstoff	7,69	Kohle.
Wasserstoff	0,41	
Sauerstoff	3,07	
Asche	0,00	
	100,00	

Zur qualitativen Analyse der Verbrennungsproducte wurden zwei Cylinder mit den zwei Pulvergattungen gefüllt, luftdicht verschlossen und nach einander in der luftleeren Bombe zur Explosion gebracht.

Für beide Pulvergattungen ergab sich an festem Rückstand: 1) schwefelsaures Kali, 2) kohlensaures Kali, 3) unterschwefligsaures Kali, 4) anderthalb-kohlensaures Ammoniak, 5) Schwefel, 6) Kohle, 7) Schwefelkalium; Letzteres zeigte sich in dem Gewehrpulver nur in äusserst geringen Spuren.

Die gasförmigen Verbrennungsproducte bestanden aus: 1) Stickstoff, 2) Kohlensäure, 3) Kohlenoxyd, 4) Wasserstoff, 5) Schwefelwasserstoff, 6) Grubengas und einer sehr geringen Menge einer Schwefelkohlenstoffverbindung, welche durch den Geruch deutlich als die bei den Schiesswollgasen bereits erwähnte Verbindung zu erkennen war. Der ganze Gascomplex ist farblos und mit keinerlei Rauch oder Dampf erfüllt.

a) Geschützpulver.

Zur quantitativen Bestimmung der Verbrennungsproducte wurden 36,8366 Grm. verwendet.

Das in 3 Absorptionsröhren eingeleitete Gas betrug 75,3 C.C., das aus der Bombe bis zum äusseren Luftdruck

ısströmende Gas betrug 5480,7 C.C. bei 16° C. und 0,749
. Druck, die Bombe fasst unter diesen Umständen
216 C.C., daher lieferte obiges Pulverquantum 7621,9 C.C.
as bei 0° und 1 M. Druck.

Die Zusammensetzung des Gasgemenges war:

42,74	Vol.	Kohlensäure,
0,86	„	Schwefelwasserstoff,
10,19	„	Kohlenoxyd,
2,70	„	Grubengas,
5,93	„	Wasserstoff,
37,58	„	Stickstoff.
100,0		

Zur Bestimmung der festen Rückstände wurden die-
lben, nach Entfernung des Pulvergases, in der Bombe
it heissem Wasser aufgenommen und durch den am Boden
rselben befindlichen Hahn abgelassen und rasch filtrirt.
ie Resultate der Analyse habe ich in folgender Weise
wonnen.

1) *Schwefelkalium.* Die gesammte filtrirte Flüssigkeit
ırde in drei grossen Kochflaschen mit gut ausgeglühtem
upferoxyd einige Tage behandelt, hierauf abfiltrirt und
r Rückstand in rauchender Salpetersäure gelöst. Mit
lpetersaurem Baryt versetzt gab es 0,1015 Grm. schwefel-
uren Baryt, was 0,0478 Grm. Schwefelkalium in dem
ickstand von 36,8366 Grm. Pulver entspricht.

Die vom Kupferoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist zum
hufe weiterer Untersuchung auf 6 Liter ergänzt worden.

2) *Kohlensäure.* 1 Liter dieser Flüssigkeit, mit salpeter-
urem Silberoxyd versetzt, gab einen Niederschlag, beste-
nd aus kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber. Mit
nmoniak behandelt löste sich das kohlensaure Silberoxyd,
ırde durch ein genau gewogenes Filter vom Schwefelsilber
filtrirt und aus dem Filtrat mittelst Chlorwasserstoffsäure
Chlorsilber gefällt. Das Gewicht des letzteren betrug
)475 Grm., was 0,4687 Grm. gebundener Kohlensäure ent-
richt; also kommen der ganzen Menge des Rückstandes
126 Grm. gebundener Kohlensäure zu.

Zur Controle ist die Kohlensäure mit Manganchlorür
stimmt worden, indem 1 Liter der Flüssigkeit mit einer
sung von zuvor geschmolzenem Manganchlorür versetzt,

kohlensaures Manganoxydul als unlöslichen Niederschlag fällte, welcher in einem Kohlensäureapparat nach dem Vertreiben der Kohlensäure und wiederholtem Erwärmen bis zum Kochen einen Gewichtverlust von 0,4722 Grm. an entwichener Kohlensäure ergab, entsprechend dem gesammten Rückstand 2,8337 Grm. gebundener Kohlensäure.

3) *Unterschwefligsaures Kali.* Das sub 2 auf einem gewogenen Filter gesammelte Schwefelsilber wog nach dem Trocknen bei 120° 0,2262 Grm., welche 0,1733 unterschwefligsaurem Kali entsprechen, der ganze Pulverrückstand enthielt daher 1,0400 unterschwefligsaures Kali.

Die Bestimmung des unterschwefligsauren Kali wurde auch nach Bunsen's Angabe mittelst Titrirung gemacht, wozu 1 Liter Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Stärke versetzt bis zur blauen Färbung, mit einer Jodlösung von bestimmtem Gehalt titrirt wurde. 1 Liter erforderte 22,57 C.C. Jodlösung, folglich enthielt nach der Formel: $s = \alpha \frac{2.KO, S_2O_2}{J} t$, worin $t = 22{,}57$, $\alpha = 0{,}00517$, dieses Liter 0,1746 Grm. unterschwefligsaures Kali, und der gesammte Rückstand 1,0476 Grm. dieses Salzes.

4) *Anderthalb-kohlensaures Ammoniak.* Nach der von Bunsen angedeuteten Methode wurde ¼ Liter der Flüssigkeit mit Aetzkali gekocht, das Destillat in eine Salzsäurelösung von bestimmtem Gehalt geleitet und die hierbei nicht zu Chlorammonium umgewandelte Salzsäure mit einer titrirten Ammoniaklösung bestimmt.

Ich fand $\alpha = 0{,}04853$ die Menge der angewandten Salzsäure, $t = 19{,}87$ die Anzahl Bürettengrade einer Ammoniakflüssigkeit, welche in der angewandten Salzsäure gleiches Volumen Salzsäure mit $t' = 41{,}30$ Bürettengraden sättigte. Bei Anwendung der Formel:

$$x = \frac{2(NH_4O)3.CO_2}{2.HCl} \frac{\alpha(t'-t)}{t'}$$

fand ich das in einem ¼ Liter der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltene anderthalbkohlensaure Ammoniak 0,041275 Grm.

Somit entsprechen dem ganzen Quantum des angewandten Geschützpulvers 0,9908 Grm. anderthalb-kohlensaures Ammoniak.

5) *Kohlensaures Kali.* Zieht man die dem anderthalb-
›hlensauren Ammoniak entsprechende Menge Kohlensäure
= 0,5541 Grm. von der sub 3 gefundenen Gesammtmenge
= 2,8337 Grm. ab, so bleibt die dem kohlensauren Kali
ıtsprechende Menge = 2,2796 Grm. Es enthält somit
›r Rückstand des ganzen Pulvers 7,1498 Grm. kohlen-
ıures Kali.

6) *Schwefelsaures Kali.* 1 Liter der Flüssigkeit mit
hlorbaryum versetzt gab 3,0244 Grm. schwefelsauren Baryt,
as 2,2683 Grm. schwefelsauren Kali für 1 Liter Flüssigkeit
ıd 13,6100 Grm. für den ganzen Rückstand entspricht.

7) *Kali.* Zur Bestimmung der Gesammtmenge des in
›n verschiedenen Salzen enthaltenen Kali wurde 1 Liter
it Schwefelsäure vorsichtig zur Trockne eingedampft und
der Platinschale heftig geglüht. Es enthielt letztere
8466 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 2,0786 Grm.
ali. 100 Grm. Geschützpulver enthalten somit 33,85 Grm.
ali, was dem Resultat der Analyse über die Zusammen-
tzung des Geschützpulvers sehr nahe steht.

Nachdem durch directe Beobachtung gefunden war,
ıss 36,8366 Grm. Geschützpulver 7621,9 C.C. Gas liefern,
lässt sich dem entsprechend die Zusammensetzung der
›rbrennungsproducte dieses Pulvers, wie folgt, zusammen-
›llen:

Schwefelsaures Kali	13,61
Kohlensaures Kali	7,14
Unterschwefligsaures Kali	1,04
Schwefelkalium	0,04
Kohle	0,94
Schwefel	1,73
Anderthalb-kohlensaures Ammoniak	0,99
Stickstoff	3,60
Kohlensäure	6,40
Kohlenoxyd	0,97
Wasserstoff	0,04
Schwefelwasserstoff	0,10
Grubengas	0,15
Verlust	0,07
	36,83

bei Schwefel und Kohle aus dem Abgang berechnet
rden.

b) Gewehrpulver.

Zur Verbrennung sind 34,153 Grm. Gewehrpulver wendet worden.

Die gasförmigen Verbrennungsproducte bestanden

Kohlensäure	39,22
Schwefelwasserstoff	9,53
Brennbare Gase und N	40,46
	80,21

Letztere gaben:

Kohlenoxyd = 3,95, Grubengas = 2,29
Wasserstoff = 5,24 und Stickstoff = 26,88

Somit enthielt das Gewehrpulvergas in 100 Volu

Kohlensäure	48,90
Schwefelwasserstoff	0,67
Kohlenoxyd	5,18
Grubengas	3,02
Wasserstoff	6,90
Stickstoff	35,33
	100,00

Die festen Rückstände dieses Pulvers wurden wie dem Geschützpulver aus der Bombe mit heissem W entfernt und die abfliessende Flüssigkeit rasch filtrirt.

Aus den Resultaten der Analyse des Rückstandes, wie aus jenen der Gasanalyse, da die directe Messung gethan hat, dass 34,1530 Grm. Gewehrpulver 7738 C.C. entwickeln, ergaben sich die Verbrennungsproducte des wehrpulvers wie folgt:

Schwefelsaures Kali	12,354
Kohlensaures Kali	7,096
Unterschwefligsaures Kali	0,605
Kohle	0,887
Schwefel	0,397
Anderthalb-kohlensaures Ammoniak	0,908
Stickstoff	3,432
Kohlensäure	7,442
Kohlenoxyd	0,504
Wasserstoff	0,047
Schwefelwasserstoff	0,079
Grubengas	0,167
Verlust	0,237
	34,153

Im Folgenden sind die erhaltenen Resultate der Verennungsproducte beider Pulvergattungen mit den von ınsen bei der Analyse des Jagdpulvers erhaltenen Retaten zusammengestellt:

I. Zusammensetzung.

		Jagdpulver.	Gewehrpulver.	Geschützpulver.
Salpetersaures Kali		78,99	77,15	73,78
Schwefel		9,84	8,63	12,80
Kohlenstoff	Kohle	7,69	11,78	10,88
Wasserstoff	Kohle	0,41	0,42	0,38
Sauerstoff	Kohle	3,07	1,79	1,82
Asche	Kohle	0,00	0,28	0,31
		100,00	100,00	100,00

II. Verbrennungsgase in Volumprocenten.

	Jagdpulver.	Gewehrpulver.	Geschützpulver.
Stickstoff	41,12	35,33	37,58
Kohlensäure	52,67	48,90	42,74
Kohlenoxyd	3,88	5,18	10,19
Wasserstoff	1,21	6,90	5,93
Schwefelwasserstoff	0,60	0,67	0,86
Sauerstoff	0,52	—	—
Grubengas	—	3,02	2,70
	100,00	100,00	100,00

III. Sämmtliche Verbrennungsproducte dem Gewichte nach.

	Jagdpulver.	Gewehrpulver.	Geschützpulver.
Schwefelsaures Kali	42,27	36,17	36,95
Kohlensaures Kali	12,64	20,78	19,40
Unterschwefligs. Kali	3,27	1,77	2,85
Schwefelkalium	2,13	—	0,11
Schwefelcyankalium	0,30	—	—
Salpetersaures Kali	3,72	—	—
Kohle	0,73	2,60	2,57
Schwefel	0,14	1,16	4,69
½ kohlens. Ammoniak	2,86	2,66	2,68
Stickstoff	9,98	10,06	9,77
Kohlensäure	20,12	21,79	17,39
Kohlenoxyd	0,94	1,47	2,64
Wasserstoff	0,02	0,14	0,11
Schwefelwasserstoff	0,18	0,23	0,27
Sauerstoff	0,14	—	—
Grubengas	—	0,49	0,40
Verlust	—	0,68	0,19
	100,00	100,00	100,00

	Jagdpulver.	Gewehrpulver.	Geschützpulver.
ɑenge per Gramm Pulver	190 C.C.	226,59 C.C.	206,91 C.C.

Ein Vergleich dieser Resultate ergiebt, dass im Wesenten die Verbrennungsproducte beim Pulver von der Art

wie ihre Verbrennung geschicht, wenig abhängig sind; dass aber die Zusammensetzung des Pulvers von Einfluss ist, mag schon daraus zu entnehmen sein, dass bei Bunsen's Pulver, welches viel Salpeter enthält, im Rückstand gegen 4 p.C. Salpeter wieder zu finden ist, sowie andererseits im Rückstande des Geschützpulvers, welches weniger Salpeter enthält, nahe 7 p.C. Schwefel und Kohle unverbrannt abgeschieden wurden. Auffallender noch ist die Einwirkung der Dosirung auf die gasförmigen Verbrennungsproducte. Man sieht, dass dort, wo der reducirende Körper überwiegend ist, auch die Verbrennung des Kohlenstoffs unvollkommener vor sich geht. Während die Gase des Jagdpulvers nur 3 p.C. Kohlenoxyd enthalten, hat das Geschützpulvergas gegen 10 p.C. dieser Gasart; in demselben Sinne wächst auch die Quantität des Wasserstoffs und des Grubengases, so dass das Geschützpulver gegen 20 p.C. brennbare Gase enthält. Es darf daher gar nicht Wunder nehmen, dass man, wie der Versuch gezeigt hat, *die Gase des Geschützpulvers, wie jene der Schiesswolle, mit einem brennenden Spahn anzünden kann.*

Es dürfte vielleicht keiner Schwierigkeit unterliegen, aus den Ergebnissen der Analyse den Weg zu einer richtigen Dosirung des Pulvers anzubahnen, — doch zieht es die Praxis vor in dieser Hinsicht ihren eigenen empirischen Weg zu wandeln. Jedenfalls mögen jedoch diese Ergebnisse als neuer Beleg gelten für die Unrichtigkeit der in vielen chemischen Lehrbüchern und beinahe allen artilleristischen Anstalten verbreiteten Ansicht: das Pulver müsse bei der Verbrennung zu Schwefelkalium, Kohlensäure und Stickstoff zerfallen. Wenn die Praxis keine anderen Gründe zur Basis ihrer Dosirung besitzt als die Möglichkeit, dass diese Verbrennungsproducte entstehen können, so ist es gewiss gerechtfertigt durch experimentelle Untersuchungen beweisen zu wollen, dass diese Verbrennungsproducte selbst unter den Verhältnissen, wie die Verbrennung in der Praxis geschieht, niemals allein entstehen können, ja dass sogar eines derselben das Schwefelkalium in vielen Fällen gar nicht entsteht.

XVIII.

eber die Darstellung der Soda aus Kryolith ıd Chilisalpeter und über einige andere ereitungsmethoden aus Kochsalz, die von əm gewöhnlich angewandten Leblanc'-schen Verfahren abweichen.

uszug aus Rapport sur les produits chimiques industriel (Class. II, ction A) de l'exposition internationale de Londres 1862 par A. W. Hofmann. (Moniteur scientifique Livrais. 159. p. 561.)

Die Gewinnung der Soda aus Kryolith ist nicht nur wegen r Neuheit des Rohmaterials bemerkenswerth, sondern auch il man diess Verfahren bereits in Dänemark und im rdlichen Deutschland mit Vortheil technisch verwerthet. ırrn Spilsbury ist die Sodafabrikation aus Kryolith für ıgland patentirt, dort aber noch nicht zur Ausführung bracht. Auf der Londoner Ausstellung befanden sich hrere schöne Proben einer Soda aus Kryolith, unter welen sich besonders die in der schönen Sammlung auschneten, welche Herr Fr. Kunheim aus Berlin und die ırren Weber u. Comp. aus Kopenhagen ausgestellt hatten.

Kryolith ist ein Mineral, welches sich in enormen Menn in Grönland findet und seiner Zusammensetzung nach ı Doppelfluorür von der Formel $Al_2F_3 + 3.NaF$. Wenn ın ihn fein pulvert und mit Aetzkalk kocht, bildet sich ılösliches Kalkfluorür und lösliches Aetznatron, während e Thonerde theils durch den Kalk ausgefällt wird, theils ırch das Alkali in Lösung bleibt. Folgende Formel zeigt e Umsetzung:

$$Al_2F_3, 3.NaF + 6\left(\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right\}O_2\Big) = 6CaF, 3\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O_2\Big) + \begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}\Big\}O_6.$$

Leitet man dann Kohlensäure in die alkalische ıonerdelösung, so fällt die Thonerde aus und kohlensaures ıtron bleibt in Lösung. Diese Lösung zur Trockne vermpft liefert eine Soda von vollkommener Reinheit und eisse.

Wenn man die niedergeschlagene Thonerde in Schwefelsäure löst, erhält man ein völlig eisenfreies Thonerdesulfat.

In Bezug auf Kryolith ist noch zu erinnern, dass derselbe zur Darstellung des Aluminiums dient, und dass ihn die Herren Weber u. Comp. in Kopenhagen als Rohmaterial zur Darstellung von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Thonerde benutzen.

Wenn man ihn mit Schwefelsäure behandelt, so entwickelt sich Fluorwasserstoffsäure, die zur Aufschliessung von Mineralien oder zur Darstellung von Flussäure verwendet werden könnte, und Glaubersalz und schwefelsaure Thonerde bleiben in Lösung. Letztere kann als Alaun auskrystallisirt und das Glaubersalz auf gewöhnliche Weise zu Soda verarbeitet werden.

Bei folgendem Verfahren sind die Herren Weber u. Comp. und Fr. Kunheim in Berlin schliesslich stehen geblieben. Sie vermengen fein gepulverten Kryolith mit feingepulverter Kreide und calciniren das Gemenge in eisernen Gefässen und Flammenöfen, wobei sich Kohlensäure entwickelt. Dann wird die Masse mit Wasser angerührt, genau so wie bei der gewöhnlichen Art der Sodabereitung. Das Calciumfluorür bleibt ungelöst, aber es löst sich Thonerde in der Aetznatronlösung auf, welche durch einen Kohlensäurestrom entfernt werden muss.

Herr Fr. Kunheim bedient sich hierzu derselben Kohlensäure, die sich beim Glühen einer Menge von Kryolith mit Kreide entwickelt. Sie wird mit den übrigen Verbrennungsproducten durch einen kräftigen Saugapparat durch die Lösung gesogen, die man zu diesem Zweck in grosse horizontale Cylinder bringt. Nach vollendeter Operation enthält die Lösung kohlensaures Natron, welches man durch Abdampfen zur Trockne bringen oder durch Concentriren der Flüssigkeit auf gewöhnliche Weise auskrystallisiren lassen kann. Die ausgefällte Thonerde wird in Schwefelsäure gelöst und soweit abgedampft, dass sie beim Erkalten eine feste Masse bildet, welche dann das schwefelsaure Thonerdehydrat des Handels darstellt. Häufig enthält dasselbe eine kleine Menge schwefelsaures Natron.

Der Kryolith von Grönland gehört der dänischen Regierung, welche das Monopol der Ausbeutung jener Gruben den Herren Weber überlassen hat.

Die von diesen alljährlich gewonnene und ausgeführte Menge beträgt 60—70000 Centner, von denen sie selbst 20000 verbrauchen, 6000 erhalten contractmässig Kunheim u. Comp. in Berlin, und 18000 sind an ein Harburger Haus zu liefern.

XIX.
Chemische Mittheilungen.

Von

Prof. Dr. **Rudolph Boettger.**

(Aus der Beglückwünschungsschrift des Frankfurter physikal. Vereins zur Jubelfeier des hundertjährigen Bestehens der Dr. Joh. Chr. Senckenberg'schen Stiftung am 18. Aug. 1863.)

I.
Ueber das Vorkommen des Thalliums in salinischen Mineralwässern, insbesondere im Wasser des Nauheimer Sprudels.

Das Vorkommen des Thalliums in der Natur schien sich seither nur auf einige wenige Kupfer- und Schwefelkiese, besonders auf die in Belgien unweit Theux, Namur und Philippeville, ferner auf die von Alois (Dep. Gard) und einige in Spanien vorkommende Pyrite, desgleichen die bei Stolberg unweit Aachen vorkommenden und die aus dem Rammelsberge bei Goslar am Harze stammenden, sowie auf einige Lipari'sche Rohschwefelsorten zu beschränken, durch deren Verwendung zur Bereitung von schwefliger Säure es in Schwefelsäurefabriken spurenweis zum Theil in den sogenannten Bleikammerschlamm gelangte, zum Theil schon vorher mit anderen flüchtigen Stoffen, insbesondere mit arseniger Säure vermischt, in der unmittelbar hinter den Kies-

öfen befindlichen Vorkammer des eigentlichen Bleikammersystems als Flugstaub, in Form von schwefelsaurem Thalliumoxyd sich ablagerte. In solchem Bleikammerschlamme ward dieser Elementarstoff bekanntlich von dem Engländer Crookes auf spectralanalytischem Wege entdeckt, aber erst von dem französischen Chemiker Lamy als ein eigenthümliches *neues Metall* erkannt, von ihm in reinem Zustande dargestellt und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften näher erforscht. Durch die Herren Prof. Kuhlmann in Lille, Dr. Hasenclever in Aachen und Hüttendirector Knocke in Oker in den Besitz ausreichender Quantitäten solchen Flugstaubes und Kammerschlammes gelangt, bestrebte ich mich, aus denselben das Thallium auf eine wo möglich recht einfache und expeditive Weise zu gewinnen. Die bis dahin von mir ermittelten und als praktisch erkannten Methoden sind bereits durch den Jahresbericht des physikalischen Vereins für das Rechnungsjahr 1861—62 (auf p. 58 u. 66) und durch wissenschaftliche Zeitschriften, unter anderen durch dies. Journ. (Bd. XC. p. 22), die Annalen der Chemie (Bd. CXXVI, p. 175 u. 266) sowie durch Dingler's polyt. Journal (Bd. CLVIII, p. 435 u. 444) vor Kurzem in die Oeffentlichkeit gelangt.

Während meiner mit wenigen Unterbrechungen seit vorigem Herbst fortgesetzten Untersuchungen über diesen Elementarstoff, zu der Vermuthung geführt, derselbe werde in der Natur sicherlich, ausser mit Eisen, Kupfer und Schwefel vergesellschaftet, auch in Begleitung noch anderer ihm chemisch nahe stehender Stoffe angetroffen werden, ward mir vor wenigen Wochen von unserer städtischen Salzmagazin-Verwaltung der Auftrag, ein angeblich aus Nauheim stammendes, wegen seiner Benutzung zu Kältemischungen von unseren Conditoren „Eissalz" genanntes sehr zerfliessliches, schmutzig grauweiss aussehendes Salzgemisch der chemischen Analyse zu unterwerfen. Die Untersuchung dieses aus Nauheim stammenden, daselbst mit dem Namen „*Mutterlaugensalz*" bezeichneten Salzgemisches gab in der That die *Veranlassung zur Entdeckung des Thalliums*, als eines fast steten Begleiters der übrigen Alkali-

ıetalle, in verschiedenen *salinischen Mineralwässern*, insbeondere dem des *Nauheimer Sprudels.*

Unter dem Nauheimer Mutterlaugensalze hat man das-enige Salzgemenge zu verstehen, welches sich aus der hres Kochsalzgehaltes durch Verdunsten und Abdampfen eraubten Salzsoole des Sprudelwassers in der Winterkälte bsondert und unter anderen besonders als „Badesalz" eine äufige Verwendung findet. Dieses Mutterlaugensalz beteht nach meiner Untersuchung, der Hauptmasse nach, us Chlorkalium und Chlormagnesium, untermengt mit twas Chlornatrium, und ist frei von Lithion- und Kalkrdesalzen. Dasselbe ist ausserordentlich zerfliesslich und hnelt in seiner Zusammensetzung sehr dem in Stassfurt orkommenden „Carnallit" und dem gleichfalls daselbst in inem mächtigen Lager erbohrten sogenannten „Abraumalze". Da in diesen beiden letztgenannten Salzen die Anresenheit von Cäsium und Rubidium durch Prof. O. L. Erdmann früher bereits schon constatirt worden, so war u vermuthen, es möchten diese zwei neuen von Prof. Bunsen und Kirchhoff entdeckten Alkalimetalle auch a dem Nauheimer Mutterlaugensalze enthalten sein. In ler That habe ich *dieses Salz als das wohlfeilste, eriebigste und folglich geeignetste Material* zur Geinnung von *Cäsium* und *Rubidium* erkannt! Beide Metalle sind in Gemeinschaft mit dem *Thallium* als Chlorerbindungen darin enthalten. Ausserdem habe ich auch m Badesalze von *Orb* (in Bayern), neben Cäsium und Ruidium, sowie im Mutterlaugensalze der Soole von *Dürrenerg* das *Thallium* angetroffen und es isolirt daraus gewonnen.

Da die Chlorplatindoppelverbindungen der genannten lrei Metalle in Wasser äusserst schwer löslich sind und war *am schwerlöslichsten die Thalliumverbindung*, so eignet sich las schon früher von Prof. Bunsen und Kirchhoff zur Abscheidung des Rubidiums und Cäsiums empfohlene Plainchlorid auch vorzugsweise zur Fällung dieser genannten lrei Metalle aus den betreffenden Rohmaterialien.

Da ferner das Chlorthallium in Alkohol unlöslich ist, o lässt sich, wenn einem darum zu thun ist, dasselbe vorugsweise und in einem etwas grösseren Verhältniss als

solches bei gleichzeitiger Mitfällung von Chlorcäsium und Chlorrubidium der Fall sein würde, aus dem Nauheimer Mutterlaugensalze abzuscheiden, diess auf die Art bewerkstelligen, dass man genanntes Salz ein paar Mal mit 80 proc. Alkohol auskocht, das rückständige völlig wieder getrocknete Salz in etwa der doppelten Menge destillirten Wassers in der Siedhitze auflöst, die Flüssigkeit filtrirt und zu dem *völlig erkalteten* Filtrate eine *unzureichende* Menge Platinchloridlösung fügt. Kocht man den dadurch entstehenden hellgelben Niederschlag mit ganz wenig (etwa seinem dreifachen Volumen) destillirten Wassers nur einige wenige Male (6 bis 8 Mal) aus, dann resultirt eine aus wenig Kalium- und verhältnissmässig viel Thallium-Platinchlorid bestehende Doppelverbindung, während aus der *alkoholischen* Abkochung des Mutterlaugensalzes bei gleicher Behandlung nur Cäsium- und Rubidiumplatinchlorid, *frei von Thallium*, abgeschieden wird. Die Ausbeute von Platindoppelsalzen der genannten Metalle in dem Nauheimer Rohmateriale ist so bedeutend, dass man aus einem einzigen Pfunde desselben im Durchschnitt 51 Gran *thalliumhaltiges* Kaliumplatinchlorid und 2 Drachmen 9 Gran *thalliumfreies* (nur durch wenig Kalium verunreinigtes) Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid, in Summa folglich 3 *Drachmen* der Platindoppelsalzverbindungen erhält.

Um aus thalliumhaltigen Rubidium- und Cäsium-Platindoppelsalzen das Thallium allein, und zwar als Sulfid, abzuscheiden, braucht man dieselben nur mit einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron in der Siedhitze zu behandeln. Sie werden dadurch schnell und vollständig gelöst. Fügt man zu einer solchen Lösung eine hinreichende Quantität Cyankalium, und fährt mit dem Kochen noch einige Minuten lang fort, dann scheidet sich, unter gleichzeitiger Bildung eines Gemisches von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Platincyanür, sämmtliches Thallium als unlösliches schwarzes Sulfid ab.

Will man, mit *Umgehung* der Bildung von schwerlöslichen *Chlorplatindoppelsalzen*, das Thallium im Nauheimer Mutterlaugensalze *allein* abscheiden, so lässt sich diess auf die Weise bewerkstelligen, dass man das fragliche, am besten zuvor erst mit Alkohol ausgekochte und wieder ge-

trocknete Salz mit einer nicht allzu concentrirten Lösung von *Oxalsäure* einige Zeit lang in der Siedhitze behandelt, das Decoct filtrirt, dasselbe dann bis zur *stark vorwaltenden alkalischen Reaction* mit kohlensaurem Natron versetzt und schliesslich einen Strom gewaschenes Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet. Das Thallium scheidet sich dann (besonders leicht beim *Erhitzen* der Flüssigkeit) als Sulfid ab, und kann, selbst in der allergeringsten Menge, auf spectralanalytischem Wege sogleich deutlich erkannt, oder bei Anhäufung einer etwas grösseren Quantität, auf bekannte Weise durch Umwandlung in die schwefelsaure Verbindung und Reduction dieser mittelst Zink, in rein metallischem Zustande hergestellt werden.

Bisher war man im Zweifel, welcher Platz dem Thallium im chemischen Systeme möchte anzuweisen sein, da dasselbe zufolge seiner Eigenschaften theils den Alkalimetallen sich näherte, theils seines grossen specifischen Gewichtes wegen dem Blei nahe stehend, zu den sogenannten Schwermetallen zu gehören schien. Aus seinem von mir entdeckten, allem Anscheine nach sehr häufigen Vorkommen in salinischen Mineralwässern und zwar meist in Begleitung der übrigen Alkalimetalle, nämlich des Cäsiums, Rubidiums, Kaliums und Natriums, ferner aus der Eigenschaft, an der Luft sowohl wie unter Wasser *sich ausserordentlich leicht zu oxydiren,* und der Eigenschaft seines Oxydes, *leichtlöslich* und *stark ätzend* wie die Oxyde der übrigen Alkalimetalle zu sein, sowie, dass die wässrige Lösung des kohlensauren Salzes, ähnlich der des Kalis und Natrons, *alkalisch* reagirt, dass ferner seine phosphorsaure Verbindung *in Wasser löslich* ist und sein Sulfat mit der schwefelsauren Thonerde *einen oktaëdrisch krystallisirenden Alaun* erzeugt, — alles dieses dürfte wohl die Annahme, das Thallium möchte jedenfalls zu der Classe der Alkalimetalle zu zählen sein als vollkommen gerechtfertigt erscheinen lassen.

Da man sich zur leichten Abscheidung des Rubidiums und Cäsiums aus den Mutterlaugen und Mutterlaugensalzen salinischer Wässer, sowie gewisser Lepidolithe, wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Platindoppelsalzverbindungen, mit Vortheil nur des verhältnissmässig kostbaren Chlorplatins

bedienen kann, und diess meist nur mit einer nicht gar unbedeutenden Quantität durchzuführen ist, so glaube ich, dürfte schliesslich noch die Mittheilung des von mir seither befolgten Verfahrens, aus Platinblech und Platinabfällen aller Art, unter grosser Ersparung an Säuren, und in kürzester Zeit, eine reine Chlorplatinverbindung zu erzielen, sowie aus den platinhaltigen Abwaschwässern jede Spur Platin in Gestalt von fein zertheiltem Platinschwarz wieder zu gewinnen, hier ganz an seinem Platze sein.

Um verarbeitetes Platin, sei es in Blech- oder Drahtform, in Königswasser aufzulösen, bedarf es, selbst bei der Inangriffnahme ganz geringer Quantitäten, bekanntlich einer verhältnissmässig grossen Menge starker Säuren und eines nicht unbeträchtlichen Zeitaufwandes, nicht zu gedenken des dabei massenhaften Auftretens lästiger Säuredämpfe. Man erleichtert sich diese unangenehme Operation ausserordentlich und vollzieht dieselbe in kürzester Zeit auf die Art, dass man die aufzulösenden Platinabfälle mit dem dreifachen Gewicht metallischen Bleis in einem kleinen aus gedrückten dünnen Eisenblech bestehenden Schmelztiegel über einer gewöhnlichen Gaslampe oder einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug in Fluss bringt, eine Operation, die schon bei der Schmelztemperatur des Bleis ausserodentlich leicht von statten geht. Den geschmolzenen überaus spröden Regulus verwandelt man hierauf durch Zerstossen in einem eisernen Mörser in ein ganz feines, zartes Pulver, digerirt dasselbe zur möglichsten Entfernung des Bleis mit Salpetersäure und löst dann das dabei resultirende gehörig mit Wasser ausgesüsste feine grauschwarze Pulver (dem durch die Behandlung mit Salpetersäure, wie lange diese auch andauern mag, nie sein Bleigehalt gänzlich entzogen werden kann) in der Wärme in Königswasser auf, was äusserst schnell und mit sehr wenig Säure zu bewerkstelligen ist. Die Chlorblei enthaltende Auflösung wird hierauf vorsichtig abgedampft, in Wasser aufgelöst, filtrirt und das Filtrat mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron in der Kälte versetzt und die Flüssigkeit dann durch Filtration von dem sich hierbei ausscheidenden kohlensauren Blei getrennt. Das schön gelbroth gefärbte Filtrat, aus *Natrium-*

platinchlorid bestehend, kann als solches mit Vortheil, statt der einfachen Chlorplatinlösung, als Fällungsmittel des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums in der vorhin erwähnten Weise direct benutzt werden.

Ist einem darum zu thun, aus diesem Natriumplatinchlorid oder aus den bei der Gewinnung von Rubidium und Cäsium in nicht unbedeutender Menge auftretenden platinhaltigen Abwaschwässern sowie aus den darin sich absetzenden schwerlöslichen gelben Platindoppelsalzen, jede Spur Platin wieder zu gewinnen, dann empfehle ich, statt der Reduction derselben mittelst Zinks, sich folgenden Verfahrens zu bedienen, wonach man ein ungemein zartes, lockeres *Platinschwarz* gewinnt, das durch Behandlung mit einer ganz geringen Menge Königswasser in der kürzesten Zeit in reines Platinchlorid übergeführt werden kann. Man versetzt zu dem Ende obige Natriumplatinchloridlösung oder die erwähnten platinhaltigen Abwaschwässer nebst den darin abgesetzten gelben Niederschlägen *mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natron*, fügt eine entsprechende Menge gewöhnlichen im Handel vorkommenden *Stärkezucker* (bekanntlich eines der kräftigsten Reductionsmittel) hinzu und kocht dann das Ganze so lange unter fortwährendem Umrühren, bis die Flüssigkeitsmasse eine sammetschwarze Farbe angenommen. Hierauf übersättigt man dieselbe zur besseren Abscheidung des äusserst lockeren in der Flüssigkeit suspendirten Platinschwarzes mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt noch einige Zeit und süsst dann das nunmehr schnell zu Boden fallende Platin mit Wasser gehörig aus.

II.

Ueber eine einfache Methode der Gewinnung von Thallium aus dem Flugstaube der mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken und einige neu entdeckte Eigenschaften und Verbindungen dieses Metalls.

Seit der Veröffentlichung der in vorhergehendem Aufsatze erwähnten Darstellungsmethoden des Thalliums aus dem

Bleikammerschlamme und Flugstaube einiger mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken, bin ich mehrfach bemüht gewesen, noch einfachere Verfahrungsweisen der Gewinnung dieses interessanten Elementarstoffes ausfindig zu machen, durch die es namentlich möchte möglich werden, *jede Spur* dieses immerhin verhältnissmässig doch nur in sehr geringer Menge in jenen Rohmaterialien vorkommenden Metalles zu gewinnen. Durch eine von mir jüngst entdeckte höhere Schwefelungsstufe des Thalliums als das von Lamy und Crookes beschriebene *grauschwarze* Thalliumsulfid, die sich insbesondere durch ihre gänzliche Unveränderlichkeit an der Luft und ihre Unlöslichkeit in Wasser so wie ihre ausserordentliche Schwerlöslichkeit in Säuren vor jenem so leicht sich zersetzenden Sulfide auszeichnet, ist es mir gelungen, selbst die allerkleinste Spur Thallium dem genannten Flugstaube mit Leichtigkeit zu entziehen.

Der zu diesen Versuchen von mir benutzte Flugstaub stammte aus der der Actiengesellschaft „Rhenania" unweit Stollberg bei Aachen gehörenden grösstentheils nur Pyrite von Theux verarbeitenden Schwefelsäurefabrik, und war mir durch die Liberalität des Herrn Dr. Hasenclever in Aachen, des Generaldirectors jener Gesellschaft, in einer bedeutenden Quantität übermittelt worden. Dieser Flugstaub aus einer unmittelbar hinter dem Kiesofen jener Fabrik angelegten Vorkammer entnommen, besteht seiner Hauptmasse nach aus zum Theil festen, zum Theil lockeren Stücken schwefelsauren Eisenoxyds, ferner aus schwefelsaurem Zinkoxyd, arseniger und Arseniksäure, einer namhaften Menge mechanisch beigemischter Sand-, Kohlen- und Kiespartikel und Spuren von schwefelsaurem Thalliumoxyd. Letzteres bildet aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem schwefelsauren Eisenoxyde in diesem Flugstaube eine Art von Doppelsalz. Ueberhaupt scheint das Thalliumoxyd eine grosse Verwandtschaft zum Eisenoxyde zu haben und hält es, falls man genannten Flugstaub mit Wasser auskocht und die Auflösung dann durch kohlensaures Natron übersättigt, äusserst schwer, dem dadurch sich abscheidenden blassgelben, aus Eisenoxydhydrat und kohlensaurem

Zinkoxyd bestehenden stets aber auch noch etwas Thalliumoxyd enthaltenden Niederschlage, das Thallium bis auf die letzte Spur zu entzieheu.

In dem bekannten Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu gewissen sauer reagirenden oder absichtlich angesäuerten Metallsalzen, z. B. den Antimonoxydsalzen, den arseniksauren und arsenigsauren Salzen, den Kupfersalzen u. s. w. glaubte ich ein einfaches Mittel zu finden, aus der sauren Auflösung genannten Flugstaubes bei Hinzufügung von unterschwefligsaurem Natron (da dieses Salz die Eisen- und Zinksalze nicht zu fällen, respective in Sulfide überzuführen vermag) alles darin enthaltene Thallium möglicherweise als Schwefelmetall abzuscheiden. Meine Vermuthung fand ich bei näherer Prüfung auf das vollständigste bestätigt. Kocht man nämlich den in einem eisernen Mörser auf das feinste zerriebenen Flugstaub mit circa der 4- bis 6fachen Gewichtsmenge destillirten Wassers gehörig aus und fügt dann zu der klar filtrirten und wiederum zum Sieden gebrachten Flüssigkeit so lange kleine Portionen einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron bis die dadurch vorübergehend sich dunkel violett färbende Flüssigkeit vollkommen wasserhell und ungefärbt erscheint (d. h. bis alles Eisenoxydsalz in das Oxydulsalz übergeführt ist), so giebt sich in wenig Augenblicken in der Gesammtmasse eine Trübung, respective Gelbfärbung zu erkennen, die bei dann noch fernerem Zusatz von unterschwefligsaurem Natron und fortgesetztem Erhitzen in einer ziemlich massenhaften Abscheidung eines ungemein flockigen, sich leicht ablagernden mennigfarbenen Niederschlages ihr Ende erreicht. Sollte dieser Niederschlag bei fernerem Zusetzen von unterschwefligsaurem Natron anfangen, wiederum eine mehr schwefelgelbe Farbennüance anzunehmen, so hat man mit dem Hinzufügen von unterschwefligsaurem Natron aufzuhören; indess dürfte es immerhin gut sein, eher etwas zu viel als zu wenig von diesem Salze hinzuzusetzen, um sicher zu sein, alles Thallium an Schwefel gebunden, ausgefällt zu haben. Der mennigfarbene Niederschlag besteht, meinen Untersuchungen zufolge, zum Theil aus einer höheren Schwefelungsstufe des Thalliums, aus Schwefelarsenik

und mehr oder weniger mechanisch beigemischtem fein zertheilten Schwefel. Süsst man diesen vorher durch blosses Decantiren schon grösstentheils seiner anhängenden Flüssigkeit und der chemisch beigemischten Schwefelmilch beraubten Niederschlag auf einem Papierfilter durch anhaltendes Aufgiessen heissen Wassers gehörig aus, und behandelt ihn dann in der Siedhitze mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron oder gewöhnlichem käuflichen Cyankalium so lange, bis er eine rein grauschwarze Farbe angenommen, d. h. bis aller freie Schwefel und sämmtliches Schwefelarsenik gelöst, und er in die niedere Schwefelungsstufe, in das *bekannte* Sulfid übergeführt ist, dann hat man, nach dessen gehörigem Auswaschen, das Thallium in einer Form, in welcher es sich durch verdünnte, mit etwas Salpetersäure versetzte Schwefelsäure leicht in das lösliche Sulfat verwandeln lässt, aus dem es dann durch Zink auf bekannte Weise in rein metallischem Zustand übergeführt werden kann. Dieses mennigfarbene, dem sogenannten Antimonzinnober in vieler Hinsicht gleichende Sulfid des Thalliums sieht man auch fast allemal, jedoch stets nur auf ganz kurze Augenblicke, entstehen, wenn man das bekannte grauschwarze Sulfid mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt. In reinem an der Luft sich nicht oxydirenden Zustande erhält man es jedoch nur durch Behandlung eines sauren Thalliumoxydsalzes mit einer unzureichenden Menge unterschwefligsauren Natrons.

Die hier mitgetheilte Gewinnungsweise des Thalliums aus dem Flugstaube der mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken lässt, was die Leichtigkeit der Ausführung sowie die zu erzielende reichliche Ausbeute an reinem Metall anlangt, nichts zu wünschen übrig, verdient daher vor allen bisher bekannten, selbst den von mir früher empfohlenen Verfahrungsarten unbedingt den Vorzug. Indess darf ich nicht unerwähnt lassen, dass es mir auch noch nach einer anderweiten, gleichfalls sehr gute Resultate gebenden Methode gelungen ist, den mehrgenannten Flugstaub seines Thalliumgehaltes zu berauben. Versetzt man nämlich den zuvor in der Siedhitze mit einer hinreichenden Quantität schwefliger Säure behandelten und hierauf wiederum

ollkommen erkalteten und filtrirten wässrigen Auszug des
lugstaubes gerade nur so lange mit einer Auflösung von
odkalium, als man einen gelben Niederschlag (ausserordent-
ch schwerlösliches Jodthallium) sich abscheiden sieht, süsst
iesen gehörig aus, vertheilt ihn hierauf in mit etwas Aetz-
ali versetztem Wasser und leitet durch dieses dann einen
trom von Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt auch hier die
bscheidung sämmtlichen Thalliums in der Form des be-
annten grauschwarzen Sulfids.

Da schliesslich auch die Wahrnehmung einiger neuen,
ürzlich gleichfalls von mir ermittelten Eigenschaften des
ietallischen Thalliums einiges Interesse gewähren dürfte,
› ermangele ich nicht, obwohl meine Untersuchungen
arüber noch nicht zum Abschluss gelangt sind, derselben
och schon jetzt in der Kürze hier Erwähnung zu thun.

Bekanntlich gleicht das Thallium, hinsichtlich seiner
ichten Oxydirbarkeit, den übrigen Alkalimetallen in hohem
trade, so zwar, als es sich sowohl an der Luft wie im ge-
öhnlichen lufthaltigen destillirten Wasser fast augenblick-
ch oxydirt. Da mir nun daran gelegen war, eine Flüssig-
eit ausfindig zu machen, in welcher das reine Metall, ohne
ch mit der Flüssigkeit zu verbinden oder darin sich zu
xydiren und sich überhaupt zu verändern, ohne allen Ge-
ichtsverlust sich möchte aufbewahren lassen, so brachte
h dünne Blechstreifen dieses Metalls mit den verschieden-
rtigsten, sowohl sauerstofffreien wie sauerstoffhaltigen völlig
eutral reagirenden Flüssigkeiten unter Abschluss der Luft
ı Berührung, habe aber bis jetzt keine einzige ausfindig
ıachen können, in welcher das Metall nicht partiell an
tewicht verloren hätte, respective von der Flüssigkeit mehr
der weniger angegriffen worden wäre, so dass in allen
'ällen durch geeignete Reagentien, insbesondere durch Jod-
aliumlösung, dieses so ausserordentlich empfindliche Rea-
ens, ferner durch Schwefelammonium u. s. w. darin die
nwesenheit einer Thalliumverbindung unzweifelhaft con-
atirt werden konnte. In rectificirtem *Steinöle* überzieht
ch das Metall sehr schnell, ganz ähnlich wie längere Zeit
nter demselben Oele aufbewahrtes Kalium, mit einer
chmutzigen dunkelfarbigen Hülle; in chemisch reinem Ben-

zol findet in kurzer Zeit eine sc
sowie ein Schwarzanlaufen des M
sondert sich in einiger Zeit ein s
Niederschlag ab, während das
absoluter Alkohol nur auf wenige
talle in Contact gebracht, giebt
Jodkaliumlösung eine sehr aug
ähnlich verhält sich das *Methylox*
lem alkoholfreien *Essigäther* wird
angegriffen und auf seiner ganz
vortreten eines krystallinischen G
rend der Essigäther nach wie v
bleibt, aber auf Thallium stark
ist indess das Verhalten des
reinem *absoluten Aether.* Bringt
mit Fliesspapier ganz blank ge
in ein mit jenem Aether gefüllte
fast augenblicklich darin eine starke
sich beim Verschliessen und hierau
Cylinderglases ein schmutzig gelbgra
ab; setzt man dieses Schütteln lä
man mit Leichtigkeit nicht unbed
Absatzes, mit dessen näherer U
Augenblicke noch beschäftigt bi

III.
Ueber die vortheilhafteste Be
dener mangansau

Es existiren zwar mehrere in
genügende Resultate gebende V
von mangansauren und überma
die von Gregory, Wöhler u
bei sorgfältiger Prüfung derselb
ob man bei etwas abgeänderten
züglich der zur Anwendung k
die Ausbeute an den in Rede
ein Beträchtliches steigern könn
Befolgung und genaue Innehaltun

Anblick zwar ganz unwesentlich scheinender, immerhin aber als sehr beachtenswerth von mir erkannter Handgriffe und Momente einen nicht unbedeutenden Einfluss auf das Endergebniss auszuüben vermögen, und solche Dinge bisher eigentlich mehr vorausgesetzt als genau beschrieben wurden, so dürfte, zumal da das übermangansaure Kali in der neuesten Zeit nicht bloss von den Chemikern und Industriellen zu maasanalytischen Versuchen, sondern auch zu medicinischen Zwecken, desgleichen zum Desinficiren von Flüssigkeiten mancherlei Art eine sehr ausgedehnte Anwendung gefunden, es als gerechtfertigt erscheinen, meine Erfahrungen in Bezug auf die vortheilhafteste Bereitungnweise, besonders dieses letzteren Salzes, in die Oeffentlichkeit gelangen zu lassen. Bereits habe ich zwar schon in einer der Sectionssitzungen für Chemie zur Zeit der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Königsberg meine diesen Gegenstand betreffenden Erfahrungen ausführlich zur Sprache gebracht, aber ausser einer in dem nicht Jedermann eben zugänglichen amtlichen Berichte genannter Versammlung erschienenen kurzen Notiz und einem von Dr. Lewinstein verfassten und in der gemeinschaftlich mit Dr. E. Erlenmeyer herausgegebenen Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Jahrg. III (1860) auf Seite 719 mitgetheilten kurzen Referate, ist seitdem nichts weiter über diesen Gegenstand von mir publicirt worden.

Was zunächst die vortheilhafteste Bereitungsweise und Gewinnung des übermangansauren *Kalis* anlangt, so dürfte folgendermaassen dabei zu verfahren sein. Handelt es sich um die Darstellung von nur kleinen Mengen, z. B. von einigen Unzen, so thut man gut, als Schmelzgefäss sich eines kleinen dünnwandigen aus Eisenblech gedrückten Tiegels und als Wärmequelle eines Bunsen'schen Leuchtgasgebläses zu bedienen. Zu dem Ende bringt man in dem erwähnten Schmelztiegel ein Gemenge von 2 Gewichtstheilen Kalihydrat und 1 Gewichtstheil chlorsauren Kali in Fluss; ist diess geschehen, so nimmt man das Schmelzgefäss vom Feuer, rührt in die geschmolzene Salzmasse, unter Mitanwendung eines eisernen Spatels, nach und nach und mit der Vorsicht, dass da gleichzeitig ein

Entwickelung von Sauerstoffgas st
von dem Inhalte des Tiegels verlo
theile *fein gesiebten* Braunstein, men
(wobei darauf zu sehen ist, dass
zur Hälfte mit genannten Ingre
bringt hierauf den Tiegel von Ne
erhitzt dann, unter stetem Umrühre
Inhalt desselben so lange, bis er
hart erscheint und die Tiegelwän
dunkler Rothgluth gestanden. Nach
entleert man durch mässiges Klo
an die Aussenwände des Tiegels
diesen in einen eisernen Mörser g
ihn in einer geräumigen Porcellan
sen Menge destillirten Wassers,
Kochen und Wiedererkalten der F
Salzkrystalle sich abscheiden. H
4 *Unzen Kalihydrat*, 2 *Unzen chlor*
Braunstein in Arbeit genommen,
(d. h. auf je 1 Gewichtstheil chlors
theile Wasser) die passendste M
wird hierauf, unter fortwährenden
gebracht und ein kräftiger Stron
lange hindurch geleitet, bis ein Tr
weisses Fliesspapier gebracht, auf
keiner grünen Randeinfassung mehr
eine braungelbe Farbennüance übergel
scheint der Fleck noch mit einer g
so hat man mit dem Einleiten v
lange fortzufahren bis diess nicht
terer Zeitpunkt eingetreten, d. h. is
in übermangansaures übergeführt
prachtvoll roth gefärbten Inhalt d
giesst nach einiger Zeit, durch bl
etwa $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit in ein a
gefäss, während man den mit Man
mischten Rest auf einen Glastricht
locker mit Schiesswolle (durch we
sonst so leicht sich zersetzende üb

verändert bleibt) verstopft ist. Man dampft dann die gesammte Flüssigkeitsmasse so weit ab, dass ein mit einem Rührstabe herausgenommener und auf eine kalte Porcellanplatte fallen gelassener Tropfen schnell eine Krystallausscheidung zu erkennen giebt, stellt die Abdampfschale auf einen schlechten Wärmeleiter (einen Strohkranz), bedeckt sie mit einer Holzplatte und hat dann die Freude, schon innerhalb 12 bis 14 Stunden den grössten Theil des übermangansauren Kalis in reinen nicht selten liniendicken und oft mehrere Zoll langen Krystallen angeschossen zu erhalten. Durch ferneres Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man noch einen kleinen Rest des Salzes in minder grossen Krystallen. Auf diese Weise erzielt man aus 4 Unzen Braunstein im Durchschnitt 1 Unze 2¼ Drachmen reines übermangansaures Kali, d. h. reichlich 32 p.C., eine Menge, die ich bei noch so genauer Befolgung anderer Gewinnungsweisen nie habe erhalten können.

Da sich die *übermangansauren* Salze der *Alkalien* und *Erden* bekanntlich nie *direct* durch einen einfachen Glühprocess (geschehe diess nun mit salpetersauren oder mit chlorsauren Salzen), sondern stets nur *indirect* aus *mangansauren* Salzen darstellen lassen, so richtete ich meine Aufmerksamkeit in dieser Beziehung noch auf die Ermittelung einer einfachen Darstellungsweise von übermangansaurem Baryt und übermangansaurem Ammoniak. Auf folgende Weise ist mir diess vortrefflich gelungen.

Eine durch Glühen von salpetersaurem Baryt und Braunstein oder eine durch Zusammenschmelzen von chlorsaurem Kali, Barythydrat und Braunstein erhaltene Masse lässt sich bekanntlich nur äusserst schwierig durch Kochen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure in übermangansauren Baryt überführen. Löst man dagegen die durch Zusammenschmelzen von 2 Gewichtstheilen Kalihydrat und 1 Gewichtstheil Braunstein resultirende schwärzlich grüne, grösstentheils aus mangansaurem Kali bestehende Masse in Wasser auf, filtrirt die Lösung durch Schiesswolle und versetzt sie hierauf so lange mit einer Auflösung von Chlorbaryum, bis die grüne Farbe der Lösung verschwunden, dann sieht man einen schön violettblauen Niederschlag ent-

stehen, der sich (auf einem Papierfilter mit kaltem destillirten Wasser gehörig, d. h. so lange ausgesüsst, bis das ablaufende Wasser eben anfangen will sich durch den Zutritt der Kohlensäure der atmosphärischen Luft schwach rosaroth zu färben) als ganz reiner mangansaurer Baryt zu erkennen giebt. Auch durch anhaltendes Kochen einer Auflösung von übermangansaurem Kali mit kohlensäurefreiem Baryt-hydrat gewinnt man auf einem etwas kostspieligeren Wege reinen mangansauren Baryt. Ueberschüttet man nun den so auf die eine oder andere Weise auf sogenanntem nassen Wege erzeugten mangansauren Baryt in einer Porcellanschale mit einer reichlichen Menge destillirten Wassers, bringt dieses ins Sieden und leitet dann, unter fortwährendem Umrühren, so lange einen kräftigen Strom kohlensauren Gases hinein, bis dasselbe eine stark gesättigte intensive Purpurfarbe angenommen, dann hat man eine Lösung von reinem übermangansauren Baryt. Trennt man dieselbe im erkalteten Zustande durch Filtration mittelst Schiesswolle von dem vielleicht noch nicht völlig erschöpften Rückstande, behandelt diesen letzteren von Neuem und überhaupt so oft auf gleiche Weise mit Wasser und Kohlensäure in der Siedhitze, bis aller mangansaure Baryt in das übermangansaure Salz übergeführt ist, so lässt sich durch längeres Aufbewahren der purpurfarbenen Flüssigkeit über Schwefelsäure in dem Exsiccator, das Salz in grossen Krystallen gewinnen.

Da die Gewinnung des übermangansauren Baryts, wie wir gesehen haben, mit so grosser Leichtigkeit auszuführen ist, dasselbe auch lange nicht so theuer zu stehen kommt als das übermangansaure Silberoxyd, so wird man sich in allen den Fällen, wo man übermangansaurer Salze benöthigt ist, stets dieses *Barytsalzes* statt des ohnediess so leicht sich zersetzenden Silbersalzes mit überwiegendem Vortheile bedienen können. Selbstverständlich werden dann natürlich hier nur in Wasser lösliche *schwefelsaure* Salze statt Chlorverbindungen zur Zerlegung in Anwendung zu bringen sein. Zerlegt man z. B. eine Auflösung von übermangansaurem Baryt durch eine entsprechende Menge schwefelsauren Ammoniaks, so erhält man mit Leichtigkeit beim

Abdampfen der durch Filtration mittelst Schiesswolle von dem gebildeten schwefelsauren Baryt getrennten Flüssigkeit wohlausgebildete Krystalle von übermangansaurem Ammoniak, und zwar von derselben Gestalt und Grösse wie das entsprechende Kalisalz. Das übermangansaure Ammoniak lässt sich übrigens auch noch durch Zerlegung von übermangansaurem Kali und Chlorammonium darstellen. Versetzt man nämlich eine Auflösung des genannten übermangansauren Salzes mit einem Ueberschuss von Salmiak, dampft das Ganze bis zur gehörigen Krystallisation ab, so erhält man das übermangansaure Ammoniak gleichfalls leicht in schön ausgebildeten Krystallen, während Chlorkalium in der Mutterlauge zurückbleibt. Um das Salz chemisch rein zu haben, braucht man es nur ein einziges Mal umzukrystallisiren.

IV.

Ueber das Verhalten der Schwefelsäure zu übermangansaurem Kali und das Verhalten dieser beiden gemeinsam zu verschiedenen anderen Stoffen.

In der im vorhergehenden Aufsatze erwähnten Sectionssitzung für Chemie zur Zeit der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Königsberg (im Jahr 1860) habe ich gelegentlich einer Mittheilung über neu entdeckte Bereitungsweisen verschiedener mangansaurer und übermangansaurer Salze auch eines sehr auffallenden Verhaltens der concentrirten Schwefelsäure zu pulverisirtem staubtrocknen übermangansauren Kali, sowie des Verhaltens dieses Gemisches zu verschiedenen anderen Stoffen ausführlich gedacht. Da aber auch hierüber dürftige Auszüge und Bruchstücke, grösstentheils dem amtlichen Berichte jener Versammlung oder mündlichen Ueberlieferungen entnommen, in wissenschaftliche Journale übergegangen sind, so schmeichle ich mir, dass eine etwas ausführlichere Besprechung dieser bereits schon vor Jahren von mir gemachten Beobachtungen selbst jetzt noch hier nicht ganz unwillkommen sein dürfte.

Mengt man in einem Porcellanschälchen etwa mittelst eines Glasstabes 2 Gewichtstheile vollkommen staubtrocknes gepulvertes übermangansaures Kali mit 3 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat bei mittlerer Temperatur, so erhält man ein Gemisch, welches in einer mit einem Glasstopfen versehenen weiten Glasflasche aufbewahrt, in steter Zersetzung begriffen, wochenlang, in Folge der Zerlegung entstandener Uebermangansäure, *Sauerstoffgas*, und zwar in der bekannten Modification von *Ozon* aushaucht, ich nannte desshalb ein solches Gemisch: „*eine neue perpetuirliche Ozonquelle*", wies (und zwar 2 Jahre früher als eine von Prof. Schönbein gemachte ähnliche Beobachtung anfing „als eine neue Entdeckung" die Runde durch wissenschaftliche Journale zu machen) nach, wie dieses Gemisch in einem hohen und zwar weit höheren Grade als ein Gemisch von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure geeignet sei, die allereinfachsten Oxydationserscheinungen mit anderen Stoffen zu Wege zu bringen. Es sei mir vergönnt, diese Stoffe und die bei ihrer Aufeinanderwirkung mit jenem Gemisch auftretenden Erscheinungen hier etwas näher zu detailliren. Das Gemisch von Schwefelsäurehydrat und übermangansaurem Kali (desgleichen eine Auflösung von 1 Gewichtstheil übermangansaurem Kali in 2 Th. Schwefelsäurehydrat) besitzt in einem so ausserordentlich hohen Grade oxydirende Eigenschaften, dass schon beim blossen Contact desselben mit einer grossen Anzahl von Stoffen, insbesondere mit ätherischen Oelen, bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur *die heftigsten Explosionen meist unter Entflammung jener Stoffe* eintreten, und zwar besonders leicht, wenn man etwa 10 bis 12 Tropfen solcher Oele in ein Porcellanschälchen bringt und sie dann mit so viel von obigem Gemisch berührt, als an dem Ende eines in dasselbe eingetauchten Platinstäbchens hängen bleibt.

Folgende Oele verursachen bei der Berührung mit genanntem Gemenge *Explosionen:* Thymianöl, Muskatblüthenöl, rectificirtes Terpentinöl, Spiköl, Zimmtcassiaöl, Dostenöl, Rautenöl, Cubebenöl, Citronenöl.

Mit folgenden Oelen erfolgt meist nur, besonders wenn ein wenig davon auf Fliesspapier getröpfelt und dann mit

dem Gemisch berührt wird eine *Entzündung ohne Explosion* (obwohl auch hin und wieder durch zur Zeit noch nicht ermittelte Umstände Explosionen eintreten können, weshalb diese Versuche stets nur mit der grössten Vorsicht anzustellen sind): Rosmarinöl, Lavendelöl, Gewürznelkenöl unter schwachem Prasseln, Rosenöl, Geraniumöl, Gaultheriaöl, Kümmelöl, Cajeputöl, ätherisches Bittermandelöl, rectificirtes Steinöl.

Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Elaylchlorür, Schwefelkohlenstoff entzünden sich *blitzschnell und ohne Explosion.*

Trocknes Fliesspapier fängt an zu glimmen unter Ausstossung von rothen Dämpfen; Baumwolle entzündet sich, Schiesswolle dagegen und Schiesspulver entzünden sich nicht.

Reibt man staubtrocknes übermangansaures Kali mit trockner Gallussäure in einem Porcellanmörser zusammen, so erfolgt eine Entzündung unter Funkensprühen; mit Tannin zusammengerieben erfolgt eine Entzündung meist mit Flamme.

Bringt man das mehrgenannte Gemisch in ein auf einem Teller stehendes Porcellanschälchen, fügt dann mittelst einer Pipette 2 bis 3 Tropfen Wasser dazu und überstülpt dann schnell das Schälchen mit einer hohen Glasglocke, so sieht man prächtig rothgefärbte Dämpfe (fein zertheilte Uebermangansäure mit Ozon untermischt) emporsteigen und theilweise an den Innenwänden der Glasglocke sich zu rothen Tröpfchen verdichten.

V.
Ueber die Darstellung eines ausgezeichnet schönen wasserfreien Kupferoxyduls auf sogenanntem nassen Wege.

Ein ausgezeichnet schönes, prachtvoll roth aussehendes, wasserfreies Kupferoxydul, das sich weder beim Aussüssen, noch auch nachher in seinem trocknen Zustande zersetzt, gewinnt man, meinen neuesten Beobachtungen zufolge, auf

nachstehende Weise: 1 Unze Kupfervitriol, 1¼ Unze soge nanntes Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron), 2 Unzen weissen *Rohrzucker* überschütte man in einer Porcellan schale mit 12 Unzen destillirten Wassers, erhitze das Ganz unter Umrühren, und füge dann, sobald der Zucker sich gelöst und das weinsaure Kupferoxyd sich gebildet hat 1½ Unzen Aetznatron hinzu, koche unter jeweiligem Um rühren und Ersetzen des dabei verdampfenden Wassers da Ganze circa 1 Stunde lang, d. h. so lange, bis die dunkel blaue klare Flüssigkeit gänzlich farblos geworden und alle Kupferoxydul sich abgeschieden.

Durch blosses Decantiren entferne man dann die übe dem am Boden der Porcellanschale sich abgelagerten Kupfer oxydul stehende Flüssigkeit, süsse das Präparat noch ein paar Mal auf einem Filter mit Wasser und schliesslich mit Weingeist aus und trockne es. Die Ausbeute an Kupfer oxydul aus obiger Quantität Kupfervitriol beträgt durch schnittlich 2½ Drachmen.

XX.

Ueber Larixinsäure, einem krystallinischen flüchtigen Stoff in der Rinde des Lerchenbaums *(Pinus Larix Linn.)*.

Man stellt diesen nicht uninteressanten Stoff nach J. Stenhouse (Chem. News 1862. Aug.) am bequemsten dar, indem man die Rinde des Lerchenbaums in kleine Stücke schneidet und etwa 24 Stunden lang bei circa 80° C. in Wasser digerirt. Die tiefdunkelbraune Lösung wird als dann auf eine neue Portion Rinde gegossen und wie vorher digerirt. Die concentrirte Lösung wird hierauf vorsichtig in einer offenen Porcellanschale bei ungefähr 80° C. so lange erwärmt, bis sie zu einem Syrup geworden. Ein Theil dieses Syrups wird in einer Retorte von Glas oder Porcellan oder noch besser von Silber destillirt. Eiserne

Retorten können zu diesem Zweck nicht angewandt werden, weil die Essigsäure, die sich immer während der Destillation bildet zur Bildung von essigsaurem Eisenoxyd Veranlassung giebt und letzteres augenblicklich die Larixinsäure zerstört, indem es dieselbe in eine tief purpurfarbene Flüssigkeit verwandelt. Kann eine silberne Retorte nicht beschafft werden, so ist es am bequemsten, den Lerchenextract in eine grosse Florentiner Flasche zu giessen, deren Hals schief durch einen Kork mit einer gläsernen Vorlage verbunden ist.

Wird die Flasche vorsichtig im Sandbade erwärmt, so geht die Larixinsäure mit den ersten Theilen der Flüssigkeit über, wird aber im weiteren Verlauf der Destillation immer reichlicher und bildet gewöhnlich grosse platte Krystalle, die sich an den Seiten und im Halse der Vorlage verdichten.

Die Flüssigkeit, welche überdestillirt ist, und den grössten Theil der Larixinsäure enthält, ist am besten in kleine flache Schälchen zu giessen und vorsichtig bei ungefähr 60° C. zu concentriren. Wenn der grösste Theil des Wassers verdunstet ist, so ist es — besonders bei warmem Wetter — rathsam, die Operation durch freiwilliges Verdampfen zu beendigen, denn wenn die Concentration der wässrigen Lösung von Larixinsäure nicht vorsichtig ausgeführt wird, so verflüchtigt sich dieselbe mit dem Wasserdampf und ist also verloren. Die auf die eben beschriebene Weise erlangte stark concentrirte Lösung von Larixinsäure setzt beim Stehen braungelbe Krystalle von unreiner Larixinsäure ab. Man presst dieselbe zwischen Fliesspapier und krystallisirt sie aus einer kleinen Quantität Wasser um. Vollkommen rein gewinnt man sie durch ein- bis zweimaliges Sublimiren. Diess bewerkstelligt man leicht zwischen zwei Uhrgläser oder in einem anderen geeigneten Apparat bei vorsichtigem Erhitzen in einem Sandbade oder auch Wasserbade, denn sie sublimirt schon bei der niedrigen Temperatur von 93° C. Die Larixinsäure existirt fertig gebildet in der Lerchenrinde. Denn destillirt man selbst einen verdünnten Aufguss der Rinde, so findet man dass die übergehende Flüssigkeit mit einem Eisenoxydsalz

eine tiefe Purpurfarbe hervorbringt, welche sehr beständig ist. Die Rinde alter Lerchenbäume enthält sehr wenig Larixinsäure, aber die Rinde junger Zweige und von Stämmen solcher Bäume, deren Alter nicht über 20 bis 30 Jahre beträgt, enthält sehr beträchtliche Quantitäten dieser Substanz, indem der concentrirte Syrup aus Theilen der Rinde mehr Larixinsäure als ein gleiches Gewicht Catechu-Oxyphenylsäure liefert. Die durch Sublimation gereinigte Larixinsäure erscheint iu schön weissen oft über einen Zoll langen Krystallen, die einen silberartigen Schein besitzen und im Aussehen sehr der Benzoësäure gleichen.

Der Geruch der wässrigen Lösung von Larixinsäure ist hässlich wie der eines Syrups; aber der Geruch der sublimirten Säure ist sehr eigenthümlich und etwas empyreumatisch. Da Larixinsäure bei gewöhnlichen Temperaturen einen wahrnehmbaren Geruch von sich giebt, so gleicht sie in dieser Beziehung sehr dem Naphthalin und dem gewöhnlichen Kampher. Der Geschmack der Säure ist etwas bitter und adstringirend. Sie röthet Lakmuspapier sehr schwach. Fügt man zur Lösung einer grossen Menge von Larixinsäure nur einen einzigen Tropfen Kali oder Ammoniak, so wird die Lösung alkalisch. Larixinsäure ist leicht löslich in siedendem Wasser aber keineswegs in kaltem, da 87,88 Theile Wasser bei 15° C. nur 1 Theil Säure auflösen; die Löslichkeit der Larixinsäure in kalten wässrigen Lösungen wird aber durch Zusatz von Säuren oder Alkalien sehr vermehrt. Aus ihren wässrigen Lösungen wird sie in sehr spröden, oft 1 bis 2 Zoll langen Krystallen abgeschieden. Sie löst sich auch in kaltem Alkohol, reichlicher indessen in heissem.

Die aus ihren alkoholischen Lösungen abgesetzten Krystalle sind dicker und deutlicher ausgebildet als die aus Wasser abgeschiedenen. In Aether ist die Säure schwer löslich; die Krystalle aus ätherischen Lösungen besitzen ziemlichen Glanz.

Die Larixinsäurekrystalle fangen leicht Feuer und verbrennen mit glänzendem Licht, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Folgendes ist die Zusammensetzung der im Vacuo getrockneten Säure.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{20}	= 57,14	57,13	57,06	57,09
H_{10}	= 4,77	5,04	5,09	5,04
O_{10}	= 38,09	37,83	37,85	37,87

Als eine Quantität Larixinsäure in einem grossen Ueberhuss von Ammoniakflüssigkeit gelöst wurde, entstand eine :lb gefärbte Lösung, die, im Vacuo über Schwefelsäure ır Trockniss verdampft, die Larixinsäure fast unverändert Krystallen wieder absetzte. Sie gab ihre charakteristihen Reactionen mit Eisensalzen und beim Kochen mit alkmilch keine Spur von Ammoniak ab. Die Verbindung vischen Larixinsäure und Ammoniak ist daher so schwach, ss sie durch die Flüchtigkeit des Ammoniaks zerstört rd. In dieser Beziehung und darin, dass sie kein Hydrat ldet, schliesst sich die Larixinsäure enge der Pyrogallusd Oxyphenylsäure an.

Larixinsäure, mit überschüssiger Kalilauge behandelt, t sich leicht auf und bildet eine gelbliche Lösung. Ueber hwefelsäure im Vacuo getrocknet bildet die Kaliverbinng lange etwas flache Krystalle von ziemlichem Glanz d einer rothbraunen Farbe. Diese Krystalle, zwischen iesspapier getrocknet und im Vacuo umkrystallisirt, lieten Krystalle von tieferer Farbe als die ersten. Diese ıliverbindung ist so schwach, dass sie von der Kohlenıre zersetzt wird.

Sie enthielt eine beträchtliche Quantität Kali, aber es lang nicht, sie von constanter Zusammensetzung zu erlten.

Eine Lösung von Larixinsäure giebt weder mit Kalkısser noch mit Zuckerkalk einen Niederschlag.

Das Verhalten derselben zu Baryt ist sehr eigenthümh und charakteristisch. Wenn eine Lösung von Aetzıryt zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Larinsäure gesetzt wird, so dass die letztere im Ueberschuss t, so fällt augenblicklich ein dicker, halbdurchsichtiger, latinöser Niederschlag, der bei concentrirten Lösungen s ganze Gefäss ausfüllt. Dieser Niederschlag, welcher isserordentlich dem Thonerdehydrat ähnlich sieht, ist nur hwach löslich in kaltem Wasser, leicht aber in siedendem,

woraus er sich beim Erkalten w
rytverbindung wird leicht durch l
einem Filter unter Abschluss der
Vacuo über Schwefelsäure getrocl
Resultat zweier Analysen 34,92 p.

Eine Lösung von Larixinsäu
schem noch neutralem essigsaure
schlag, auch wird sie weder durch
noch durch salpetersaures Silbe
wird ihre Lösung aber in letztere
Silber pulverförmig ausgeschieden.
bei Anwendung von Wärme kein
tinchlorid. Sie reducirt, der Trom
worfen, nicht das Kupferoxyd. S
ter Schwefelsäure auf, ohne dass
paarte Verbindung bildet; denn
kohlensaurem Baryt wurde Lari
halten. Wird Larixinsäure mit
säure und chlorsaurem Kali geko
aber ohne Bildung von Chlorani
einer Lösung von unterchlorigsa
keine Färbung. Sie wird leicl
Wärme — durch Salpetersäure a
sich Dämpfe von salpetriger Säur
einzige beständige Product. Aucl
sonders in der Wärme — die L
wickeln sich reichliche Dämpfe
Larixinsäure wird gänzlich zerstö
nisches Harz verwandelt. Kupfers
der Larixinsäure eine smaragdgrü
keinen Niederschlag. Manganchl
bung noch Niederschlag. Schwef
zeugt mit Lösungen von Larixins
bung, welche beim Stehen in ein
dass solche Lösungen dem meco
chen. Eisenchlorid und schwefelsa
eine schöne Purpurfarbe, welche
Verdünnung wohl aushält. Die
ist für Larixinsäure sehr charakt

ausgezeichnetes Mittel zur Entdeckung von Eisensalzen
bst in sehr geringer Quantität ab.

In dieser Weise kann die Gegenwart von Eisen in
mlich reinem Kupfervitriol entdeckt werden. Larixin-
re greift neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul in
Kälte nicht an; auch bei Anwendung von Wärme wird
n Quecksilber reducirt.

Larixinsäure scheint dem Lerchenbaum eigenthümlich
sein, wenigstens findet sich keine Spur davon weder in
Rinde von *Abies excelsa* noch in der von *Pinus sylvestris.*
ixinsäure gehört offenbar zu der kleinen Gruppe von
stanzen, von welcher Pyrogallussäure und Brenzcatechin,
Oxyphensäure Wagner's, die einzigen anderen bis
t bekannten Glieder sind. Larixinsäure ist weit weniger
ht oxydirbar als Oxyphensäure, welche ihrerseits wieder
niger leicht oxydirbar ist als Pyrogallussäure. Lari-
säure verflüchtigt sich bei einer weit niedrigeren Tem-
atur als jede dieser beiden Substanzen, von denen sie
h auch darin unterscheidet, dass sie ein fertiggebildeter
anzenbestandtheil ist. — In Folge der so ausserordent-
ı schwach, um nicht zu sagen zweifelhaft, sauren Eigen-
aften dieser sogenannten Larixinsäure würde der Name
rixin vielleicht geeigneter erscheinen. In diesem Falle
sste man aber auch den Namen Pyrogallussäure in Py-
allin und die Oxyphensäure in Brenzcatechin, den ur-
inglich von Zwenger gegebenen Namen, umwandeln.

XXI.
Jeber das Cumarin aus dem Steinklee.

Die sehr abweichenden Angaben über Eigenschaften
Zusammensetzung des aus Tonkabohnen, Fahamblättern
Steinklee dargestellten Cumarins veranlassten C. Zwen-
und H. Bodenbender zu neuen Untersuchungen
r diesen Gegenstand (Ann. der Chem. und Pharm.
XVI, 257).

Sie wählten Steinklee als Material zur Darstellung des Cumarins und zwar dampften sie den wässrigen kochend bereiteten Auszug des Melilotus anfangs über freiem Feuer, dann im Wasserbade ein und schüttelten das dünne Extract so lange mit Aether, bis dieser nicht mehr sauer reagirte. Nach Entfernung des Aethers hinterblieb eine schmierige halb krystallinische Masse, die mit kochendem Wasser wiederholt behandelt sich beinahe ganz zu einer gelblichen Flüssigkeit löste und aus dieser schossen, wenn sie sehr verdünnt war, grosse Krystalle an, andernfalls schieden sich ölige nach und nach krystallinisch werdende Tropfen aus. Die Mutterlange enthielt eine neue Säure — *Melilotsäure* — und ein saures Oel, welches sich mit Ammoniak nach längerem Stehen an der Luft smaragdgrün färbt.

Die Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und etwas Weingeist unter Zusatz von Kohle leicht rein werden, zeigen beim Erkalten der Lösung keine milchige Trübung mehr und geben mit Ammoniak eine grünlich fluorescirende Flüssigkeit. Sie sind entweder rhomboidische Tafeln oder seideglänzende Nadeln mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, von gewürzhaft bitterem Geschmack und erst beim Erwärmen den Geruch des Cumarins verrathend. In kochendem Wasser sind sie leichter als in kaltem, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung reagirt sauer, fällt Bleiessig gelblichweiss und Eisenchlorid rothbraun, sonst kein Metallsalz. Ammoniakalische Silbernitratlösung und Goldchlorid werden im Kochen stark reducirt, alkalische Kupferlösung nur schwach. Die Krystalle schmelzen bei jenseits 200° C., verflüchtigen sich aber schon weit früher mit anfangs dem Cumaringeruch, dann dem des Zimmtöls. Rasch erhitzt schmelzen die Krystalle leicht zu einem farblosen Oel, welches krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt dann bei etwa 125° C. In kochendem Wasser, welches zu ihrer Lösung nicht hinreicht, schmelzen sie schon bei 98° C.

Diese Eigenschaften unterscheiden sich sehr von denen des Cumarins aus Tonkabohnen und ebenso die Zusammensetzung, welche der Formel $C_{14}H_{14}O_{10}$ entspricht:

	Berechnet.		
C	68,93	68,86	69,01
H	5,23	5,15	5,31
O	25,84	—	—

Das Verhalten gegen Ammoniak lehrt, dass diese Krystalle nicht reines Cumarin, sondern eine Verbindung desselben mit der Melilotsäure sind. Letztere löst sich nämlich im Ammoniak auf und das Cumarin bleibt ungelöst. Dieses besitzt alsdann die Krystallgestalt, den Schmelzpunkt, überhaupt alle Eigenschaften des aus Tonkabohnen gewonnenen Cumarins und auch dessen Zusammensetzung $C_{18}H_6O_4$.

Die *Melilotsäure* lässt sich am besten durch Ausfällen der wässrigen Abkochung des Aetherauszugs (s. oben) mit Bleiessig gewinnen. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist, um das Cumarin zu entfernen, und zersetzt ihn schliesslich unter Wasser mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelblei giebt eingedampft ölige Tropfen und eine bräunliche Krystallmasse, die mit Thierkohle gereinigt und aus Weingeist umkrystallisirt wird.

Die Säure bildet farblose durchsichtige Aggregate kleiner Prismen, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht, riecht schwach aromatisch und hat zusammenziehenden sauren Geschmack. Sie schmilzt bei 82° C. und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in Wasser und das Anhydrid, welches als ein in Wasser schwer lösliches Oel vom Geruch des Zimmtöls übergeht und mit Wasser sich wieder in die krystallinische Säure umändert. Durch Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure verwandelt; mit Alkalien bildet sie grüne fluorescirende Flüssigkeiten.

Sie ist eine starke Säure, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung und liefert meist krystallisirbare Salze, die gewöhnlich sauer reagiren, in Wasser und Weingeist sich leicht lösen und nur durch Bleiessig und Eisenchlorid gefällt werden.

Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_{10}O_6$, die des Cumarins $C_{18}H_6O_4$. Da nun oben für die Zusammensetzung des melilotsauren Cumarins $C_{36}H_{16}O_{10}$ gefunden wurde, so haben

sich beide ohne Wasserabscheidung zu gleichen Aequivalenten verbunden.

Das *melilotsaure Bleioxyd* ist ein weisser krystallinischer Niederschlag $C_{18}H_9PbO_6$, in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, in Bleiessig löslich, ein wenig auch in kochendem Wasser und Weingeist.

Die Säure ist wahrscheinlich zweibasig, wofür die saure Reaction ihrer Salze und die leichte Bildung des Anhydrids sprechen. Sie ist mit der Phloretinsäure isomer und gehört in die Reihe der Salicylsäure. Ob sie in naher Beziehung zur Cumarinsäure steht, müssen weitere Versuche lehren.

Freies Cumarin konnten die Verf. im Steinklee nicht finden, aber vielleicht findet es sich in jungen frischen Pflanzen. Mit Sicherheit ist es bis jetzt frei nur in den Tonkabohnen von Bleibtreu gefunden. Ob dasselbe in der Gartenraute und in den Fahamblättern an Melilotsäure oder eine andere Säure gebunden ist, steht dahin.

XXII.
Ueber das Indium.

Von

F. Reich und **Th. Richter.**

So unvollständig auch unsere Untersuchungen über die Eigenschaften des neuen Stoffes und seiner Verbindungen wegen der äusserst geringen Mengen, die wir bisher davon zu erhalten vermochten, erscheinen mögen, so scheint es doch gerathen, das Ermittelte bekannt zu machen, da wir keine Aussicht haben, in der nächsten Zeit uns grössere Quantitäten zu verschaffen.

Die Lage der helleren blauen Linie im Spectroskop beobachteten wir bei 98, die der schwächeren bei 135 der Scala, wenn dieselbe die Natronlinie bei 38, die blaue

ntiumlinie bei 93 zeigte. (Also bei Na auf 50 und Sr 104 würde Inα auf 110 und Inβ auf 147 stehen.) Dabei ierken wir, dass wenn man ein geeignetes Indiumpräit in die Flamme der Bunsen'schen Lampe bringt elbe lebhaft violett gefärbt wird, so dass man die Gewart des Indiums schon ohne Spectroskop erkennen a.

Die Reduction des Oxydes auf Kohle mit Soda vor Löthrohre zu einem weichen, ductilen, auf Papier abenden Metalle von hellerer Farbe als Blei, ziemlich dem a ähnlich, hat sich bestätigt. Das Metall löst sich in orwasserstoffsäure unter Gasentwickelung auf, und ein der Auflösung befeuchteter Platindraht zeigt im Spectrop die blaue Linie sehr intensiv, wiewohl schnell vorüberend.

Behandelt man das Metall für sich auf Kohle mit dem hrohr, so giebt es, ziemlich leicht schmelzbar, einen in Wärme dunkelgelben, in der Kälte blasstrohgelben Belag, der durch die Reductionsflamme sich schwierig fortben lässt, und dabei letzterer eine eigenthümlich violette bung ertheilt.

Das geglühte Oxyd haben wir immer gelblich erhalten, essen enthielt es immer noch Spuren von Eisenoxyd.

Das durch Ammoniak gefällte Oxydhydrat ist weiss schleimig, so dass es an den Gefässwänden anhängt. insäure zu einer sauren Auflösung des Indiumoxydes etzt, verhindert seine Fällung durch Ammoniak. Wird der weinsauren mit Ammoniak übersättigten Aufng Schwefelammon gesetzt, so entsteht ein voluminöser, ser, von einer Spur Eisen schwach grünlich gefärbter lerschlag.

Kali fällt aus den sauren Auflösungen das Hydrat in elben Gestalt und eben so vollständig wie Ammoniak.

Kohlensaures Natron fällt ebenfalls vollständig, aber r krystallinisch; der in der Kochhitze erhaltene weisse lerschlag löst sich nach dem Trocknen in verdünnter wefelsäure leicht unter Aufbrausen auf, ist also kohlenes Indiumoxyd.

Das geglühte Oxyd im trock
in einer Kugelröhre geglüht verän
keine Wasserbildung.

Dasselbe mit Kohlenpulver ge
röhre im trocknen Chlorgasstrome
Erhitzung ein sehr flüchtiges in de
densirendes Chlorid. Dasselbe ha
dessen enthielt es noch eine Spur
bildete krystallinische Blättchen
Perlmutterglanz, so dass zu vermu
rühre von etwas Eisenchlorid her.

Dieses Chlorid zieht sehr b
Wieder eingetrocknet entweicht ne
stoffsäure, indem das Chlorid, we
setzt wird.

Das Chlorid zeigt im Spectro
dem grössten Glanze, aber wegen s
vorübergehend. Wenn man dagege
etwas Oxyd bringt und dasselbe
befeuchtet, so erhält man im Spec
der blauen Linie zwar etwas weni
andauernder, und man kann da
wieder von Neuem mit Chlorwass
oftmals zu demselben Versuche mi
von Neuem Oxyd zu bedürfen.

Die Auflösung des reducirten
stoffsäure mit Ammoniak und dan
versetzt gab einen graubraunen
werden erst Untersuchungen mit
gereinigten Mengen entscheiden k
dem Schwefelindium wirklich zuk
geringen Verunreinigungen herrüh

Die Reinigung des Oxydes d
lung der ersten Auflösung mit Sc
durch Ammoniak, Wiederauflösen
ergiebt sich aus den angegebenen
Nur die Trennung von Eisenoxy
Versetzung der sauren Auflösung
sauren Natron und Erhitzen fäl

nieder, und die Flüssigkeit enthält noch viel Indiumoxyd, aber ein grosser Theil des letzteren findet sich bei dem Eisenoxyd. Am besten gelang noch eine vorsichtige Fällung des Eisenoxyds durch doppelt-kohlensaures Natron. Ist das Eisenoxyd sehr vorwaltend, so fällten wir dasselbe erst unvollständig, filtrirten ab und beendigten die Fällung des Eisenoxyds in dem Filtrate durch vorsichtiges Zusetzen von sehr verdünntem doppelt-kohlensauren Natron. Aus dem Filtrate fällt dann durch Kochen und einen geringen Zusatz des Natronsalzes das Indiumoxyd als Hydrat oder als kohlensaures Salz.

Die Auflösung des obenerwähnten Chlorids gab mit

Kaliumeisencyanür einen weissen, von einer Spur Eisen bläulich gefärbten Niederschlag,

Kaliumeisencyanid keine Fällung,

Rhodankalium eine blassrothe Färbung von Eisen.

Da das Oxyd manche Aehnlichkeit mit Thonerde hat, von der es sich jedoch durch seine Unauflöslichkeit in Kali und durch seine Reducirbarkeit auf Kohle unterscheidet, — so sei noch erwähnt, dass es mit Kobaltsolution befeuchtet und erhitzt nicht blau wird und geglüht sich in Chlorwasserstoffsäure zwar langsam aber vollständig löst. Durch Versetzen einer schwefelsauren Auflösung mit schwefelsaurem Kali und Verdunsten wurden keine Alaunkrystalle erhalten.

Wir haben nun auch ermittelt, in welchem Minerale das Indium vorkommt.

Durch Ueberleiten von Chlorgas über die aus dem indiumhaltigen Erzgemenge ausgesuchten reinen Stücke von Zinkblende, Arsenkies und Schwefelkies fand sich, dass nur die Blende Indium enthält. Das Indiumchlorid sublimirt in die Röhre, zum Theil auch in das vorgeschlagene Wasser, wogegen das Zinkchlorid grösstentheils in der Kugel bleibt.

In dem aus Freiberger blendigen Erzen destillirten Zink haben wir das Indium gefunden und daraus als Oxyd abgeschieden. Nach den bisherigen Erfahrungen ist indessen eine im Verhältniss zur Ausbeute sehr grosse Menge von Ammoniak erforderlich, um aus der Auflösung des



Zinkes dieses hinwegzuschaffen,
0,1 p.C. von dem aufgelösten Z
geringe, durch überschüssiges Am
erhaltene eisenhaltige Niederschl
mit Schwefelwasserstoff behandelt,
mals durch Ammoniak gefällt
Eisenoxyd und Indiumoxyd, wi
kohlensaures Natron getrennt.

XXIII.

Ueber eine Verbindung v
und Schwefe

Von

F. Reich.

Herr Ulrich erwähnt in I
hüttenmännischer Zeitung 1854, p
eigenthümlichen Krystallen von
arsenigen Säure auf einem Erzstü
Communionhütte zu Oker, auf
Herrn Richter aufmerksam gem

Vor längerer Zeit lernte ich
Fritzsche Krystalle kennen, d
Oberfläche der Röststadeln ansetz
Luft zerfallen und zerlaufen, un
Schwefelsäure enthalten.

Weit schöner und in viel g
sich diese Verbindung in dem K
nahme und Fortführung der schw
durch Verbrennung von Kiesen in
Hütte erzeugt, und zur Gewinnun
nutzt wird.

Als dieser Kanal im vergang
wurde, fand er sich gleich hinter

Eingangsöffnung, also in seinem kältesten Theile, an der Decke und an den Seiten dick mit einer aus lauter lose zusammengehäuften Krystallen bestehenden Masse auf mehrere Fuss Länge bekleidet. Als ich das Product zu sehen bekam, war der Kanal schon einige Tage lang offen gewesen, die Krystalle, bis einen halben Zoll lange und bis 1 Linie dicke Tafeln von beistehender Form, waren undurchsichtig, matt und grösstentheils hohl. An der Luft wurden sie feucht und es lief aus ihnen eine sehr concentrirte Schwefelsäure aus, was bei einer grösseren in eine Schale gebrachten Masse in abnehmender Progression Monate lang fortdauerte, bis endlich die nun wesentlich aus arseniger Säure bestehenden Krystalle, die das Ansehen von Pseudomorphosen annahmen, trocken zurückblieben.

Als Anfangs September eine neue Reinigung des Kanals nöthig wurde, sorgte ich dafür, dass ich bei Oeffnung des Einganges zugegen war. Jetzt erschien der etwa 7 Fuss hohe und 4 Fuss weite Kanal hinter dem Eingange mit den schönsten wasserhellen Krystalldrusen 6 bis 8 Zoll dick ausgekleidet. Sogleich wurden einzelne Krystalle in trockene, gut verschliessbare Fläschchen gebracht. Durch Wägung eines solchen Fläschchens, schnelles Ausschütten eines Krystalls und Wiederwägung des Fläschchens konnte man eine genau bestimmte Menge der Untersuchung unterwerfen. Es wurde darin nur Schwefelsäure und arsenige Säure gefunden, so dass sich eine wasserfreie Verbindung von gleichen Atomen Schwefelsäure und arseniger Säure ergiebt, nämlich in 100 Theilen:

Gefunden.	Berechnet nach der Formel $\overset{\cdots}{As}\overset{\cdots}{S}$.	
27,81	28,777	Schwefelsäure.
72,13	71,223	arsenige Säure.
99,94	100	

Der gefundene Ueberschuss an arseniger Säure oder Mangel an Schwefelsäure möchte entweder in dem vorwaltenden Vorhandensein von arseniger Säure in den Dämpfen oder von einer Entweichung von Schwefelsäure, sei es

durch die Wärme, sei es durch etw
tigkeit, herrühren.

Wenn man einen Krystall in
zenen Glasröhrchen erhitzt, so e
der Luft dicke Nebel bildende Schw
Tropfen von arseniger Säure ab un
arsenige Säure zurück, die sich
lässt.

Die zu dieser Notiz erford
waren noch nicht völlig beendigt,
Kosmann ebenfalls von diesen K
selben untersucht, und darüber ei
jährigen Versammlung der deut
Aerzte zu Stettin gehalten habe.
meiner Untersuchung zu spät kom
nicht, das Resultat derselben zurü

XXIV.

Ueber Additionen von U hydrat und Wassers

Zu der schon früher von ihm
dass die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H$
oder analoge sich direct mit dem I
Säure oder mit Wasserstoffsuper
Stande seien, giebt jetzt L. Car
Belege, und fügt hinzu, dass auc
andere Körper dieser Vereinigung
Chem. u. Pharm. CXXVI, 195).

Die Art der Manipulation für
chen Verbindungen ist das Schütt
mit einer wässrigen Lösung von un
tere erhält man am geeignetsten
1 Liter (luftfreien) Chlorgases mit

300° erhitztem und in wenig Wasser vertheiltem Quecksilberoxyd an einem dunkeln Orte. Ist der zu behandelnde Kohlenwasserstoff gasig, so giesst man den ganzen Inhalt der Flasche, welche die unterchlorige Säure enthält, zu dem in einem Gefäss aufgefangenen Gase. Die Concentration der Säure ist etwa 2—3 p.C.

Aethylen, auf diese Weise für je 1 Liter mit dem Product aus 1 Liter Chlorgas im Dunkeln öfters umgeschüttelt und in kaltem Wasser stets abgekühlt erhalten, wird langsam absorbirt. Die Flüssigkeit filtrirt man, wenn der Geruch der unterchlorigen Säure verschwunden ist, destillirt das Filtrat, schüttelt letzteres wiederholt mit Aether und verjagt, nachdem die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali entwässert ist, den Aether im Wasserbade. Der durch Destillation gereinigte Rückstand hat alle Eigenschaften des Aethylenoxyds.

Amylen wird rasch von der unterchlorigen Säure gelöst [Man nimmt etwas mehr als 1 Aeq. Amylen auf 2 Atome Chlor.] Die von den Quecksilberverbindungen abfiltrirte Lösung des Amylenchlorhydrats wird mittelst nicht überschüssigen Schwefelwasserstoff vom gelösten Quecksilber befreit, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Aether geschüttelt und dann wie zuvor beim Aethylen angegeben behandelt. Das *Amylenchlorhydrat* ist farblos, riecht ähnlich wie Baldriansäure, schwerer als Wasser, leicht darin löslich und aus solcher Lösung durch Salze wieder abscheidbar. Es kocht bei 155°, aber wenn es nur Spuren von Wasser enthält, so geht es unter 155° völlig über. Es löst reichlich Quecksilberchlorid auf und kann durch Destillation nicht davon getrennt werden, weil es beim Erhitzen das Chlorid zu Chlorür reducirt. Zusammensetzung $(C_{10}H_{10})O_2ClH$. Dampfdichte 4,218 (berechnet 4,245). Es zerfällt mit Kalihydratlösung in Chlorkalium und Amylenoxyd.

Ceten darf nur mit einer 1 procent. Lösung von unterchloriger Säure (wegen zu heftiger Reaction) und in Eiswasser stehend behandelt werden. Das *Cetenchlorhydrat* ist in Wasser unlöslich und muss desshalb aus dem Gemenge mit den Quecksilberproducten durch Aether ausgezogen werden. Nach Entfernung des Aethers und Schütteln mit

Salmiaklösung, um das Quecksil
wird das mit Wasser gewaschene
tenchlorhydrat bei 250° im Kohl
mengten Ceten befreit. Es ist b
liche Zersetzung destillirbar, bil
Flüssigkeit $(C_{32}H_{32})O_2ClH$ (die
reicheren Product eingemengt zu
zersetzt sich mit Kalilauge in Chl
skopische Nadeln bildende Substan
farblosen Oel schmilzt, unter 300
unlöslich in Wasser ist. Ohne Z

Benzol giebt als Hauptproduc
liche amorphe, farblose, höchst
$(C_{12}H_6)O_6Cl_3H_3$.

Die aus den vorstehenden Th
muthung, dass die Oxychloride d
ebenfalls vermittelst der unterchl
sein würden, hat der Verf. mehrfa
theilt von den dahin einschlägig
der Citraconsäure angestellte mit.

Chlorcitramalsäure. Auf wäs
wirkt eine solche von unterchlori
es ist besser deren gelöstes Bary
man 1 Th. wasserfreie Citracons
gelöst, mit kohlensaurem Baryt n
stens 1—2proc. Unterchlorigsäure
fügt (auf 1 Aeq. Citraconsäurea
Chlorgas bereitete Säure). Nach
hat die Flüssigkeit einen dem A
Geruch. Es wird nun im Filtrat
vorsichtig durch Schwefelwassers
Baryt durch Schwefelsäure nieder
im Wasserbad eingedampft, gelöst
bis die Salzsäure entfernt ist. M
neue Säure als eine feste, amorph
über 100° schmilzt, an der Luft
sich in jedem Verhältniss in Was
mit grüngesäumter Flamme ver
setzung ist zufolge einer Chlorbe

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_6H_3 = C_{10}H_7ClO_{10},$$

› homolog der Aepfelsäure, darum vom Verf. Citramal-
re genannt.

Die Säure tauscht 2 At. Wasserstoff gegen 2 At. Metall
, fällt mit Ammoniak neutralisirt Barytsalze krystallinisch,
i und Silbersalze flockig. Die Niederschläge lösen sich
cht in der freien Säure, auch in Essigsäure, und können
m ungefährdet gekocht werden. Die neutralen Salze
er, namentlich die der Alkalien, zersetzen sich schon in
inder Wärme in Chlormetall und eine neue Säure, welche
: Verf. *Citraweinsäure* nennt, da sie homolog mit der
einsäure ist. Sie besteht aus $C_{10}H_8O_{12}$ und ist mit der
n Kekulé aus Bibrombrenzweinsäure erhaltenen (s. dies.
arn. LXXXVIII, 47) isomer aber nicht identisch. Ihre
itstehung veranschaulicht sich durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_6HK_2 + 2\dot{H} = KCl + \left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\H_3K\end{matrix}\right\}O_8.$$

Wird die Chlorcitramalsäure mit Zink und ein wenig
rdünnter Schwefelsäure behandelt, so tauscht sie ihr Chlor
gen Wasserstoff aus und es entsteht dabei die *Citramal-
ıre:* $\left.\begin{matrix}C_{10}K_4O_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_6H_3$ und $2H = C_{10}H_5O_4, O_6H_3$ und HCl.

Das neutrale *Kali-* und *Ammoniaksalz* der Chlorcitra-
lsäure sind undeutlich krystallinisch und zerfliesslich. —
s neutrale *Barytsalz* ist krystallinisch oder in monoklini-
en mikroskopischen Tafeln krystallisirt $C_{10}H_5ClBa_2O_{10}$
$\dot{H}$, löst sich sehr wenig in kaltem, leichter in heissem
sser, aber in letzterem nicht ganz unverändert. Die Kry-
le verwittern im Vacuo oder in gelinder Wärme. Das
re Barytsalz trocknet zu einer leicht löslichen gummi-
gen Masse ein, die allmählich krystallinisch wird.

Das *Bleisalz* ist ein leichtes amorphes weisses Pulver,
ches im Vacuo getrocknet aus $C_{10}H_5ClPb_2O_{10}$ besteht.
löst sich leicht in der Säure auf. Durch Wechselzer-
ung von dem neutralen Kalisalz und Bleizucker fällt
als voluminöser Niederschlag.

Das *Silbersalz* wird durch doppelte Zersetzung als weis-

ser Niederschlag gewonnen, der sich am Licht rasch färbt und in ein Gemenge von Chlorsilber und Silber zerfällt.

In den Bemühungen, die Addition des Wasserstoffsuperoxyds zu bewerkstelligen, ist der Verf. bis jetzt noch nicht so glücklich gewesen, wie bei denen mit unterchlorigen Säure, weil das Wasserstoffsuperoxyd sich zu schnell zersetzt. Inzwischen konnte er doch bei Einwirkung desselben auf Alkohol die Bildung von Aethylenalkohol sicher nachweisen.

Zufolge seiner eigenthümlichen Ansichten über Homologie hat der Verf. schon früher Versuche angestellt, ob sich aus dem Aethyl nicht Butylverbindungen darstellen lassen, denn er meint, dass die sogen. freien Alkoholradicale $C_{2n}H_{2n+2}$ dieselben Producte liefern müssen wie die mit ihnen isomeren Hydrüre, also das Aethyl $\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ dieselben wie das Butylhydrür C_8H_9H. Das in einer Flasche aufgefangene Aethylgas wurde mit Brom, welches sich in einer zugeschmolzenen Glaskugel befand, nach dem Zuschmelzen der Flasche und Zertrümmern der Kugel bei 100° behandelt. Die Producte waren Bromwasserstoff und eine in Wasser untersinkende Flüssigkeit vom Geruch des Aethylenbromürs, aber von dem Siedepunkt 155—162° und der Zusammensetzung $C_8H_8Br_2$. Das Butylenbromür siedet nach Würtz bei 158°. Versuche, die Dampfdichte zu bestimmen, missglückten, indem sich die Substanz bei 200° in Bromwasserstoff und eine kohlige Substanz zerlegte. Der Verf. spricht sie aber als unzweifelhaftes Butylenbromür an und veranschaulicht ihre Entstehung nach der Gleichung: $C_8H_{10} + Br_4 + C_8H_8Br_2 + 2.HBr$.

Für den Fall, dass die aus den beiden isomeren Kohlenwasserstoffen entstandenen Producte ungleiche Eigenschaften besässen, dürfte man — meint der Verf. — annehmen, dass die Atome des Kohlen- und Wasserstoffs in der einen Verbindung anders gruppirt seien als in der anderen. Wenn sie aber durch Behandlung mit demselben Reagens identische Producte liefern, obwohl die Reactionen unter verschiedenen Umständen verlaufen, so seien sie physikalisch

verschieden, aber chemisch identisch d. h. es herrsche zwischen ihnen physikalische Isomerie, wie z. B. zwischen dem Tribromallyl und dem Tribromhydrin, zwischen dem activen und inactiven Amylalkohol und manchen anderen ähnlichen Körpern. Bei den physikalischen Isomerien dürfte man keine Verschiedenheit in der Lagerung der Atome annehmen, sondern eine verschiedene Aggregation ihrer zusammengesetzten Moleküle. Diejenigen Fälle, in denen isomere Körper eine wirklich nachweisbare Verschiedenheit des chemischen Verhaltens besitzen, zählt der Verf. zu der Metamerie.

XXV.

Ueber die Brenztraubensäure.

Die Zusammensetzung dieser Säure $C_6H_4O_6$ liess vermuthen, dass sie vielleicht in naher Beziehung zu Milchsäure $C_6H_6O_6$ und zur Acrylsäure $C_6H_4O_4$ stehen würde und in dieser Hinsicht hat J. Wislicenus (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 225) mit Erfolg einige Versuche ausgeführt.

Unterwirft man die wässrige Lösung der frischen, durch wiederholte Destillation gereinigten Säure einer Einwirkung von Natriumamalgam (2 Aeq. Na auf 1 Aeq. der Säure), sättigt die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure und dampft im Wasserbad zur Trockne, so zieht aus dem Rückstand Aether *gewöhnliche Milchsäure* mit allen ihren Eigenschaften aus. Zur Feststellung der Identität wurde das Zinksalz dargestellt und analysirt. Sonst hatte sich nichts weiter gebildet.

Wie die nicht destillirbare Brenztraubensäure sich gegen Natriumamalgam verhält, ist der Verf. eben im Begriff zu untersuchen.

Wird in reine destillirbare Brenztraubensäure Jodwasserstoff geleitet, so scheidet sich unter Erwärmung sofort Jod ab

und nach beendeter Digestion bei
Rohr enthält das Rohr als Verw
säure. Die Reaction muss demna
gangen sein: $C_6H_4O_6 + 4.HJ = C_6$

Es entstand nun die Frage,
zuvor gebildeter Acrylsäure (dur
zuvor gebildeter Milchsäure (durc
sei und mit Bezug darauf liess de
ringere Menge des Reductionsmittel
gleiche Aequivalente Brenztraube
PJ_2, in einer Retorte mit aufgeric
digerirt, und es fand sich, dass
neben Jod, viel Jodwasserstoff un
den war, keine Spur phosphorige
Umstand giebt Aufschluss darübe
Reaction im zweiten Fall eben s
man von Haus aus einen Uebers
angewendet. Das im Beginn abg
lich die zuerst entstandene phosph
säure umgeändert und dabei sich
Jodwasserstoff verwandelt: $\dot{H}_3\ddot{P} +$

Der Jodwasserstoff wurde vo
zerlegt, dadurch Jod in Freiheit g
von Neuem auf phosphorige Säure

Um die Einwirkung des Jod
Grenzen zu halten, wurde daher i
3 Aeq. Säure mit 1 Aeq. PJ_2 un
Zeit erhitzt und unter Zusatz von
unterworfen. Das Resultat war: e
liche Milchsäure gebildet. Die Re
Gleichung $C_6H_4O_6 + 2.HJ = C_6H_6$
muss man schliessen, dass die Propi
der Milchsäure entstanden war.

Es ist also durch diese Vers
wünschte Aufklärung, ob die Bre
Oxyacrylsäure sei, nicht gewonne
scheiden lassen, wenn die Acryl

direct in Propionsäure sich überführen lässt. Damit ist der Verf. zur Zeit beschäftigt.

Vorläufig fügt er die Notiz hinzu, dass die Brenztraubensäure sich direct mit 2 Aeq. Brom vereinigt und damit eine krystallinische, leicht lösliche und zerfliessliche Säure liefert.

XXVI.
Notizen.

1) Bereitung des Salpeteräthers (salpetrigsauren Aethyloxyds).

In grossen Mengen und ohne Unannehmlichkeiten bei der Operation kann der Salpeteräther nach Sig. Feldhaus (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 71) leicht direct mittelst salpetrigsauren Kalis gewonnen werden.

Die Darstellung des dazu erforderlichen letzteren Salzes bewerkstelligt der Verf. mit einigen Modificationen nach Stromeyer's Vorschrift. Er schmilzt etwa 1 Pfd. Salpeter bei dunkler Rothgluth und giebt allmählich ein gleiches Gewicht Blei in Portionen von 2—1 Unze hinzu, steigert schliesslich die Hitze zum sichtbaren Erglühen und zieht mit kochendem Wasser aus. Die Lösung giebt etwa 50 p.C. des angewandten Salpeters durch Krystallisation wieder und ist möglichst frei von Kali und folglich auch von Bleioxyd. Der Verf. hält diess Verfahren (mit der Hälfte der von Stromeyer vorgeschriebenen Menge Blei) für zweckmässiger, weil dennoch nur höchstens 65—70 p.C. Nitrit entstehen würden und nebenbei viel Kali und Bleioxyd sich lösen.

Die Darstellung des salpetrigsauren Aethers geschieht entweder, indem zu einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol die Lösung des salpetrigsauren Kalis, oder indem man zu dem geschmolzenen in nussgrosse Stücke zertheilten Salze das Gemisch von Säure und Alkohol fliessen lässt. Erwärmung ist hierbei gar nicht, desto mehr aber

gute Abkühlung des Recipienten
Aether enthält etwas Säure, wovo
Potaschenlösung leicht befreit wer

Die Ausbeute dieses sehr s
1 Liter Lösung des Salzes, worin 2
mit ½ Liter Alkohol gemischt, gal
säure 1 Liter Wasser und ½ Lite
stillat. Die Rechnung verlangt
Der Preis stellt sich pro Unze a
Verf. giebt nichts über die Rein
als dass während der Darstellung
der destillirenden Flüssigkeit befin
über + 18° C. stieg. Dabei kann
geist mit übergehen. D. Red.]

---

2) Ueber die Farbenveränderu lösungen

Die bis jetzt aufgestellten A
dieser Farbenänderung sind bekan
dener Modificationen des Chrom
schiedener Wassergehalt des kry
amorphen grünen Salzes (Schröt
rerer Salze von verschiedenem Sä
wel, Krüger).

Diese Ansichten hat M. Sie
Pharm. CXXVI, 86) so weit als
tellen Prüfung unterworfen, und
dieser zu Gunsten der Loewel's
suche, die ihn dazu führten, ware

Während aus einer kalt be
von Chromalaun durch Alkohol
etwa 4 p.C. wieder ausgefällt w
einer zuvor gekochten Lösung ni
dann durch Alkohol entweder ei
ständiges grünes basisches Salz n
gehalt aber constanter Relation

ausgeschieden. Die letzteren sind $\dot{K}_6 \dddot{Cr}_5 \dddot{S}_{18}$, woraus der Verf. die Formel $6.\dot{K}\dddot{S} + 2(\dddot{Cr}\dddot{S}_3) + 3(\dddot{Cr}\dddot{S}_2)$ construirt.

Es ist also die Neigung des Chromoxyds, basische Salze zu bilden, wie alle Sesquioxyde, die Ursache der Zersetzung in der kochenden Lösung, und dass dabei das schwefelsaure Kali mehr oder weniger irrelevant sei, prüfte der Verf. an einer Lösung des krystallisirten neutralen schwefelsauren Chromoxyds, welche blau ist und beim Kochen grün wird. Alkohol fällt alsdann nichts, aber bei Zusatz von Aether scheidet sich ein grüner Syrup ab, in welchem Chromoxyd und Schwefelsäure in dem Aequivalentverhältniss von 5 : 12 stehen, also ebenso wie in dem gleichzeitig mit schwefelsaurem Kali niedergeschlagenen Salz. Bei der Ausfällung des letzteren aus Chromalaun durch Alkohol ist es demnach das schwefelsaure Kali, welches die in Alkohol lösliche Verbindung des basischen Chromsulfats mit niederreisst.

Versuche, die vermeintliche Verbindung $\dddot{Cr}_5\dddot{S}_{12}$ direct durch Digestion von neutralem Chromsulfat mit Chromoxydhydrat zu erhalten, missglückten. Es entstand in diesem Fall immer eine Lösung, die $\ddot{Cr}_5$ auf $\dddot{S}_8$ enthielt, und wenn diese mit Alkohol versetzt wurde, fiel $\dddot{Cr}\dddot{S}_2$ aus.

Basische und saure Lösungen der Chromoxydsalze sind grün, nur die neutralen und sauren der Salpetersäure sind beide blau, dagegen ist basisch salpetersaures Chromoxyd auch grün. Kalt mit Chromoxydhydrat gesättigte Salpetersäure enthält $\dddot{Cr}\ddot{\dddot{N}}_2$, in der Wärme gesättigte $\dddot{Cr}_2\ddot{\dddot{N}}_3$.

Eine Farbenänderung erleidet auch die neutrale schwefelsaure Thonerde, wenn sie in basisches Salz übergeht, sie wird nämlich gelb. Daher der Irrthum vieler Techniker, dass sie ein solches Salz mit Eisenoxyd verunreinigt glauben.

Das neutrale schwefelsaure Chromoxyd enthält frisch dargestellt und analysirt, nicht 15 At. Wasser, wie Schrötter angiebt, sondern 18 At. genau wie das neutrale Thonerdesulfat. Aber es verwittert sehr schnell.

Die Angabe Traube's (Ann. d. Ch. LXVI, 87), dass Schrötter's rosafarbiges Salz nicht $\dddot{Cr}\dddot{S}_3$ sei, widerlegt der Verf. und bestätigt Schrötter's Analyse als völlig richtig.

3) Analyse des S

Dieses von K. Peters zu
Szajbelyi mit obigem Namen
bei Rezbanya vorkommt, hat A
Chem. CXXVI, 315) analysirt.

In einem grauen feinkörnig
finden sich mikroskopische Nadel
ner, die zusammen über 31 p.C.
und aus einem Magnesiaborat m
gehalt bestehen.

Die Nadeln hatten spec. Gew
Letztere sind aussen weiss, innen g
scheinend. Beide schmelzen sc
geben mit Flusspath und saurem
Flamme, mit Kobaltsolution rothe
reaction, im Glaskolben Wasser.
löslich, daher man sie durch B
verdünnter Säure gewinnt; die s
Silbersalze.

Es gaben im Mittel aus 4 A

	die Nadeln	nach A
		v. MgCl, F
Borsäure	36,66	36,60
Magnesia	52,49	52,24
Eisenoxyd	1,66	
Chlor	0,49	
Wasser	6,99	6,70
Quarz	0,20	
Spur v. Kohle u. Mangan		
	98,94	

Daraus ergiebt sich für di
$3(\dot{Mg}_5\dddot{B}_2) + 4\dot{H}$ und für die K
welche erfordern:

	(A)
$\dddot{B}$	38,33
$\dot{Mg}$	55,06
$\dot{H}$	6,61

Die Analyse wurde so bewe
doppelt-kohlensaurem Kali, Auszi

ι Salmiak und kohlensaurem Ammoniak, Einengen und ιtrocknen mit Zusatz von kieselfreier Flussäuue. Das standene Borfluorkalium wurde zur Entfernung von etwas ιormagnesium nochmals gelöst und nach des Verf. Mede (s. dies. Journ. LXX, 241) gewogen. Eisenoxyd rde von Magnesia durch Salmiak und Ammoniak geieden, Chlor in besonderer Probe, die mit reinem Kalibonat geschmolzen war, ermittelt.

Der Verf. ist der Ansicht, dass durch Glühen mit Soda er Kalkstein auf Gewinnung der Borsäure, deren Betrag ra 11 p.C. ausmacht, verwerthet werden könne, besser lich, wenn zuvor durch Salzsäure der Kalk entfernt rden.

Anwendung der Ameisensäure statt der Essigsäure in der Photographie.

Es ist schon öfter vorgeschlagen worden, die Ameisenιre an Stelle der Essigsäure in der sogen. Hervorrufungsssigkeit anzuwenden, aber man hat nie genau die Beιgungen angegeben, unter welchen diese Abänderung im wöhnlichen Verfahren zum Ziele führt.

Nach Versuchen von H. Claudet (Compt. rend. t. LV, 375) erhält man ausgezeichnete Resultate mit der Ameiısäure, wenn man die Silberlösung mit Salpetersäure anıert, während man bekanntlich bis jetzt stets eine mögbst neutrale Lösung verwendete.

Man setzt zu ½ Liter der Silberlösung, welche auf 2,27 m. salpetersaures Silberoxyd 31 Grm. Wasser enthält, Tropfen concentrirte Salpetersäure und verwendet als ervorrufungsflüssigkeit ein Gemisch aus 200 Grm. Wasser, 2 Grm. Pyrogallussäure, 26 Grm. Ameisensäure und Grm. Alkohol. In einer neuen Silberlösung lässt man Platte 3 Minuten, in gebrauchter dagegen 5—6 Minuten. e Platte wird am empfindlichsten bei Anwendung eines schen Silberbades. Das Bild tritt nach dem Uebergiessen t obiger Hervorrungsflüssigkeit augenblicklich und nantlich in den weissen Stellen sehr glänzend hervor. Es viel intensiver als bei Anwendung von Eisenvitriol und

man bedarf zu seiner Erzeugung
kürzeren Zeit als nach dem bish
tralem Silberbad und einer He
Pyrogallussäure und Essigsäure.

5) Vorläufige Mittheilung übe verbindung des

Von Dr. Hermann

Im weiteren Verlaufe meiner
Sauerstoffverbindungen der Halo
Einwirkung von Brom und Jod
findet in beiden Fällen sehr leich
erhält, während Chlor entweicht,
jodsäure in dem anderen eine de
jodsäure analog zusammengesetzt

Diese lässt sich auf dem Wa
zu einer farblosen, öligen Flüssigk
eben so wie die Ueberchlor- und
Salzsäure zersetzt noch von schw
felwasserstoff reducirt.

Das *Kaliumperbromat*, welche
concentrirter Lösungen von Ueb
oder Chlorkalium als grosskrystal
hält, ist in Wasser bedeutend
Chlorverbindung, aber viel unlö
Kalium.

Das Baryumsalz, durch Zusa
Lösungen von Ueberbromsäure u
erscheint als weisser, grobkörniger
siedendem Wasser nur sehr wenig
ähnlich und in Wasser gleichfall
das überbromsaure Blei, währen
wöhnlicher Temperatur von Wass
genommen wird, in siedendem s
und aus dieser Lösung beim Erk
stark brechenden Nadeln anschies

---

*) Dies. Journ. LXXXV, 452.

In sehr geringen Mengen scheint sich die Ueberbromsäure auch im Destillate der wässrigen BrO_5 zu finden*), und desshalb einem kleinen Theile nach unzersetzt flüchtig zu sein.

Mit der ausführlicheren Untersuchung dieser Säure und ihrer Derivate bin ich zur Zeit beschäftigt.

Heidelberg, im September 1863.

---

6) Bemerkungen zu den „Beiträgen zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen von L. Pfaundler".

Von Dr. Hermann Kämmerer.

Da die negativen Resultate der unter angeführter Ueberschrift in diesem Journale (Bd. LXXXIX, p. 135 ff.) mitgetheilten Versuche die von mir gemachten Angaben über das Fluor zu widerlegen scheinen, erlaube ich mir über die Ursache des Misslingens jener Versuche Folgendes mitzutheilen.

Vorausgesetzt Herr Pfaundler habe wirklich reines Fluorsilber zu seinen Versuchen angewandt, so schliesst doch die Weise, in welcher er es mit Chlor und Brom in Contact brachte, keineswegs die Möglichkeit aus, dass dieses während des Beschickens und Zuschmelzens der Röhre in Berührung mit der atmosphärischen Luft nicht Wasser aus derselben aufnahm, ja es ist undenkbar, dass bei dem Versuche des Herrn Pfaundler das Brom nicht schon vor dem Verschliessen des Rohres, also noch in Gegenwart von atmosphärischer Luft, auf das Fluorsilber reagirt habe. Ob Chlor und Brom bei diesen Versuchen noch besonders von Chlor- und Bromwasserstoffsäure befreit wurden, die diesen auf gewöhnliche Art gewonnenen Elementen stets anhängen, hat Herr Pfaundler nicht erwähnt, und es ist demnach

---

*) Es sei hier gestattet, einen sinnentstellenden Druckfehler zu verbessern, welcher sich in einer früheren Mittheilung über die Sauerstoffverbindungen der Halogene findet; es heisst dort (dies. Journ. LXXXV, 453), dass man reine Bromsäure zweckmässig durch Einleiten von Chlor in wässriges Brom gewinne, während es heissen sollte: durch Einleiten von unterchloriger Säure in wässriges Brom.

anzunehmen, dass solche s
dem Misslingen seiner Versu
Ein weiteres Hauptmom
des Herrn Pfaundler von
bei einer 80° C. nicht übers
Fluorsilber einwirken liess,
der Temperatur schmelzende
scheint, dass Herrn Pfaund
barkeit des Fluorsilbers durc
peratur entgangen sei, denn
warum Herr Pfaundler d
der Bromdämpfe für den Ex
losen Versuch machte, ein
weise auf circa 400—500° C.
selbst beobachtete, dass d
Stellen angegriffen wurde un
lich, dass erst bei den hoh
er operirte, das Fluor das G
Die Vorstellungen, welc
die Verwandtschaft des Flu
welche gegenwärtig die mei
mir völlig ungegründet zu
Eigenschaften eines gebund
nitäten im isolirten Zustande
sich oft in grober Weise t
die Affinität des Siliciums zu
stoff, während das freie Sil
dirbaren Metallen zählt, u
schweren Metalle mit den Al
diese Metalle, die sonst fast
stoff haben unter gleichen U
Verwandtschaft zu diesem
darstellbaren Verbindungen
Ich hoffe bald ausführl
Fortsetzung meiner Untersuch
und durch neue Versuche n
tigen zu können.

XXVII.

räge zur Kenntniss der Kieselfluorverbindungen des Wasserstoffs, Kaliums und Natriums.

Von

Fr. Stolba in Prag.

1. Kieselfluorwasserstoffsäure.

lle über das specifische Gewicht der Kieselfluorwasserstoffsäure bei verschiedenem Gehalt an ($HFl, SiFl_2$).

Temperatur = 17,5° C Wasser von 17,5° C = 1.

rocentgehalt n ($HFl, SiFl_2$)	Specif. Gew.	Procentgehalt an ($HFl, SiFl_2$)	Specif. Gew.
34,0	1,3162	21,5	1,1892
33,5	1,3109	21,0	1,1844
33,0	1,3056	20,5	1,1796
32,5	1,3003	20,0	1,1748
32,0	1,2951	19,5	1,1701
31,5	1,2898	19,0	1,1653
31,0	1,2846	18,5	1,1606
30,5	1,2794	18,0	1,1559
30,0	1,2742	17,5	1,1512
29,5	1,2691	17,0	1,1466
29,0	1,2639	16,5	1,1419
28,5	1,2588	16,0	1,1373
28,0	1,2537	15,5	1,1327
27,5	1,2486	15,0	1,1281
27,0	1,2436	14,5	1,1236
26,5	1,2385	14,0	1,1190
26,0	1,2335	13,5	1,1145
25,5	1,2285	13,0	1,1100
25,0	1,2235	12,5	1,1055
24,5	1,2186	12,0	1,1011
24,0	1,2136	11,5	1,0966
23,5	1,2087	11,0	1,0922
23,0	1,2038	10,5	1,0878
22,5	1,1989	10,0	1,0834
22,0	1,1941	9,5	1,0791

Procentgehalt an ($HFl, SiFl_2$)	Specif. Gew.	Procentgehalt an ($HFl, SiFl_2$)	Specif. Gew.
9,0	1,0747	4,5	1,0366
8,5	1,0704	4,0	1,0324
8,0	1,0661	3,5	1,0283
7,5	1,0618	3,0	1,0242
7,0	1,0576	2,5	1,0201
6,5	1,0533	2,0	1,0161
6,0	1,0491	1,5	1,0120
5,5	1 0449	1,0	1,0080
5,0	1,0407	0,5	1,0040

Die vorstehende Tabelle, welche nur bis zu 34 p.C. ($HFl, SiFl_2$) reicht, da man es meist nur mit einer schwachen Säure zu thun hat, wurde auf Grundlage zweier Versuchsreihen berechnet, wobei der Gehalt einer reinen Kieselfluorwasserstoffsäure von verschiedener Dichte mit aller Sorgfalt maassanalytisch bestimmt wurde.

Die zum Titriren gebrauchte Normalkalilauge war nicht allein im System vollkommen richtig, sondern zeigte auch auf Kieselfluor-Natrium und Kalium gestellt eine solche Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate mit den zu erhaltenden, dass sie mit Beruhigung angewendet werden konnte.

Zur Bestimmung der Dichte diente ein 50 Grm. Fläschchen, der Gehalt an ($HFl, SiFl_2$) wurde in genau gewogenen Antheilen der Säure bestimmt, und diese Bestimmungen der Dichte und des Gehalts wurden in einer zweiten Versuchsreihe bei Anwendung eines etwa 18 Grm fassenden Pyknometers controlirt, wobei sich eine sehr gute Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate ergab.

Bei diesen Versuchen zeigte sich eine bemerkenswerthe Regelmässigkeit der Zunahme des specifischen Gewichts für je ½ p.C. ($HFl, SiFl_2$); so zeigte die Säure

von 0,5 p.C. eine Dichte von	1,00400		
„ 1,0 „ „ „ „	1,00800	Differenz	400
„ 1,5 „ „ „ „	1,01202	„	402
„ 2,0 „ „ „ „	1,01606	„	404
„ 2,5 „ „ „ „	1,02012	„	406
„ 3,0 „ „ „ „	1,02420	„	408

id so stetig, so dass diese Differenzen eine steigende ithmetische Reihe bilden, deren Differenz 2 beträgt.

Es lässt sich demnach die Dichte dieser Säure für den ets um $^1/_2$ pC. steigenden Gehalt an $(HFl, SiFl_2)$ unabingig von obiger Tabelle nach der Formel berechnen:

$$\text{Dichte} = 1 + n \times 0{,}004 + \frac{2\,(n-2) + (n-2)\,(n-3)}{100000}$$

o n diejenige Zahl bedeutet, die angiebt, das wievielste ied von 0,5 pC. angefangen die Säure von dem beffenden Gehalte bildet; so nimmt z. B. eine Säure von ,5 pC. die $2 \times 15 + 1 = 31$. Stelle ein, und ihre Dichte irde sich also berechnen

$$= 1 + 31 \times 0{,}004 + \frac{2 \times 29 + 29 \times 28}{100000} = 1{,}1327 \text{ wie oben.}$$

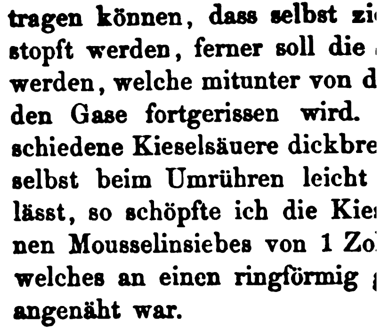
Bezüglich der Darstellung der zu diesen Versuchen rwendeten Säure muss ich noch folgendes angeben.

Sie wurde in Mineralwasserkrügen aus einem Theil ussspath, einem Theil Quarzsand und 2 Theilen concenirter Schwefelsäure dargestellt. Im Halse des Steinzeuguges, der sich in einer Graphitschale oberhalb eines kleinen indofens befand, war zunächst ein etwa 6 Zoll starkes lasrohr (von einer Verbrennungsröhre) befestigt, welches it trockenen erbsengrossen Bimssteinstückchen gefüllt war.

Damit diese nicht herausfielen, war das Rohr durch Umegen der Ränder unten entsprechend verengt.

Es ist besser, wenn das Rohr seitwärts gebogen anstatt rade ist, da es sich im Verlaufe der Gasentwicklung nicht sehr erhitzt. Das an diesem starken Rohre befestigte asleitungsrohr war der Art gebogen, dass es sich an Wand des Trichters anlegte, über dessen mit einem rke abgesperrter Spitze sich eine kleine Quecksilberichte und darüber eine entsprechende Menge des Abrptionswassers befand.

Die Anwendung der Bimssteinsstückchen hat einen doplten Zweck und zwar sollen die Tröpfchen derjenigen üssigkeit zurückgehalten werden, welche sich sonst bennders gegen Ende der Operation an dem Gasleitungsrohr setzen und zur Abscheidung von so viel Kieselerde bei-


tragen können, dass selbst zi
stopft werden, ferner soll die
werden, welche mitunter von d
den Gase fortgerissen wird.
schiedene Kieselsäuere dickbre
selbst beim Umrühren leicht
lässt, so schöpfte ich die Kie
nen Mousselinsiebes von 1 Zo
welches an einen ringförmig
angenäht war.

Diese Kieselgallerte wurd
filter stetig gesammelt, abgep
sigkeit der anderen Kiesel
u. s. w., und auf diese Art ei
erhalten.

Ein zweites Verfahren, e
zu concentriren, dessen ich mi
im Eindampfen derselben in

Ich setzte dasselbe so l
Nebel von Kieselfluorgas ent
der Flüssigkeit, um die geb
gallertartige Kieselerde, (die
sehr langsam benetzt), welche
erhalten worden war, zuges
Stunden von der Kieselerde a

Mochte nun die reine S
dargestellt worden sein, so e
gleiche Gehalte.

2. Kieself

Löslichkeit, *Verhalten beim*
Sowohl durch Eindampfen v
Maassanalyse von 150 Grm. e
dem Salze gestanden hatte, v
tate gelangt, dass 1000 Theil
Theile des Salzes bei (17,5° (

Bei Wiederholung dieser Versuche fand ich nun die öslichkeit je nach dem Verfahren bei der Bereitung der ösung etwas verschieden.

Wurde nämlich eine kalt gesättigte Lösung so bereitet, ass die kochend gesättigte Salzlösung über dem Salz eralten gelassen und nach ein oder mehreren Tagen, nachem sie vorher mehrere Stunden hindurch bei der Normalemperatur von 17,5° C erhalten worden war, der Salzgehalt estimmt, so erhielt ich dasselbe Resultat wie oben. Wurde edoch dieselbe Lösung bei der Normaltemperatur etwa ₂ Stunde lang entweder durch Schütteln oder durch fleissies Umrühren mittelst eines Glasstabes mit einem Ueberchusse des Salzes in innige Berührung gebracht, so fand ch den Salzgehalt der durch ein trockenes Filter filtrirten ösung constant grösser. Alsdann hinterliessen nämlich 00 Grm. der Lösung 0,120 Grm. des Salzes, und 50 Grm. ner anderen ebenso bereiteten Lösung hiermit vollkommen bereinstimmend 0,060 Grm. des Salzes. Hieraus ergiebt ch, dass nun in 1000 Theilen der Lösung 1,20 des Salzes nthalten sind, oder dass sich 1 Theil des Salzes in 833,1 heilen Wasser von 17,5° C. löst.

Beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich das Salz n den Wänden der Platinschale in *zahlreichen parallelen ingförmigen Streifen* ab, eine Erscheinung, die vielleicht ein anderes Salz *so schön* zeigt; nur am Boden der Platinchale finden sich keine Streifen, dafür aber kleine glänende Krystalle. Je langsamer übrigens eine solche Lösung erdampft wird, desto schöner ist der Absatz.

Bekanntlich ist es eine Seltenheit bezüglich der Anaben über Löslichkeit der Salze und der Dichte ihrer geättigten Lösung recht übereinstimmende Resultate zu finden.

Ich habe in dieser Beziehung sowohl vor einigen Jahren ls auch jetzt zahlreiche Versuche an Salzen von allen raden der Löslichkeit angestellt und mich bemüht bei erselben Temperatur übereinstimmende Resultate für die ichte ihrer gesättigten Lösungen, deren man sich als ein riterium der vollkommenen Sättigung bedienen kann, zu rhalten.

Ich erhielt übereinstimmende Resultate nur dann, wenn die auf diese oder jene Art erhaltene Lösung bei der Versuchstemperatur vorher unter fleissigem Umrühren mit einem Ueberschusse des feingepulverten Salzes in innige Berührung kam, wobei sowohl eine übersättigte Salzlösung ihren Ueberschuss leicht abgeben kann, als auch eine zu wenig gesättigte Gelegenheit hat sich vollkommen zu sättigen. Die Lösungen müssen hernach durch getrocknete Filter filtrirt werden. Eine Lösung deshalb für vollkommen gesättigt zu halten, weil sie Monat- ja Jahrelang über dem Salze gestanden, mag nur für Salze gelten bei denen die Löslichkeit von der Temperatur nicht sonderlich abhängt, wie z. B. beim Kochsalze; sonst ist diese Annahme unrichtig. Da sich nämlich die Temperatur während aller Jahreszeiten nicht nur im Freien sondern auch in den Arbeitslocalitäten während der Tages- und Nachtzeit um einige, bisweilen viele Grade ändert, so geschieht es, wie ich mich an Lösungen von Kupfervitriol, Glaubersalz, Salpeter u. s. w. überzeugte, sehr leicht, dass während dieser Abkühlung ein Theil des Salzes herauskrystallisirt; steigt nun auch hernach die Temperatur der Lösung so löst sich die entsprechende Salzmenge doch nicht gänzlich auf, weil die Flüssigkeitsschichte über den Krystallen unbewegt ruht, weil diese vermöge ihrer glatten Flächen der Löslichkeit besser widerstehen und weil auch Lösungen, die nahezu gesättigt sind, den Salzrest sehr träge aufnehmen. Solche Lösungen zeigen alsdann, auch wenn sie in flachen Gefässen gestanden hatten, eine zu geringe Dichte.

Was den Gehalt einer kochend gesättigten Salzlösung anbelangt so hinterliessen mir bei einem Versuch

	37,06 Grm. der Lösung	0,350 Grm. Salz
bei einem anderen	33,98 „ „ „	0,322 „ „

hiernach berechnet sich

dass 1000 Theile der Lösung 9,47
1000 „ „ „ 9,44 Salz enthalten,

also löst sich im Mittel bei Siedhitze 1 Theil des Salzes in 104,8 Wassers auf.

Das specifische Gewicht des Kieselfluorkaliums habe mittelst seiner gesättigten Salzlösung, deren Dichte 006 beträgt zu 2,6655 — 2,6649 (17,5° C.) gefunden. Es hierbei nothwendig, das Salz vorher fein zu zerreiben, il die Klümpchen, die das Salz sonst bildet, wie sich ihrer weissen Farbe ergiebt, von der Flüssigkeit nicht chdrungen werden und Luftbläschen einschliessen können durch das Resultat ungenau wird.

3. Kieselfluornatrium.

Löslichkeit, Anwendung als Reagens auf Kalisalze, specifisches wicht. Das Kieselfluornatrium scheint, im Gegensatz zum liumsalze sehr übersättigte Salzlösungen bilden zu kön-ı; denn bringt man eine grössere Quantität einer solchen sung, die selbst einige Tage über dem Salze gestanden ;, in eine leere Flasche und schüttelt, so scheidet sich z aus; bestimmt man die Dichte der Lösung, schüttet hernach mit einem Theile des Salzes und bestimmt ı wieder das specifische Gewicht für dieselbe Tempera-, so findet man es kleiner.

Ich fand die Dichte einer vollkommen gesättigten mit rsicht bereiteten Lösung zu 1,1068 (17,5°C.); und es hinliessen von derselben beim Eindampfen

100 Grm. 0,648 Grm. des Salzes

50 „ 0,324 „ „ „

glich enthalten 1000 Theile der Lösung 6,48 Theile des zes und daher löst sich 1 Theil des Salzes in 153,3 sser von (17,5° C.) auf. Mit Bezug auf den Gehalt einer hend gesättigten Lösung, eine solche siedet etwas über 9 C., fand ich, dass

314 Grm. der kochend gesättigten Lösung 0,828 Grm. und
784 „ „ „ „ „ 0,860 „ des

zes enthielten, folglich befanden sich in

1000 Theilen der Lösung 23,92
1000 „ „ „ 24,03

eile des Salzes, also löst sich im Mittel 1 Theil Kieselornatrium in 40,66 Wassers von der entsprechenden Tem-:atur auf.

Da das Kieselfluornatrium bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser mehr als 5 mal löslicher ist als das Kieselfluorkalium, so kann man sich einer gesättigten Lösung dieses Salzes unter Umständen mit Vortheil als Reagens auf Kalisalze bedienen.

Lösungen die Kali enthalten, nicht zu verdünnt sind und *neutral* oder schwach sauer reagiren (alkalische zerlegen die Kieselfluormetalle) geben nämlich mit dieser Lösung zersetzt, einen *opalisirenden* Bodensatz ven Kieselfluorkalium, der, auf einem Filterchen gesammelt und je nach seiner Quantität mit Wasser oder schwachem Weingeist ausgewaschen und mittelst eines Platindrathes in die Gas- oder Spiritusflamme gebracht, dieselbe sehr schön *blauviolett* färbt, da die Kieselfluormetalle der Alkalien (resp. die aus demselben enstehenden Fluormetalle) ausgezeichnet schöne Flammenfärbungen geben.

So charakteristisch diese beiden Reactionen sind, so ist leider die Empfindlichkeit der ersteren Reaction dadurch begränzt dass das Kieselfluornatrium schwer löslich ist; wendet man wenig des Fällungsmittels bei schwachen Lösungen der Kalisalze an, so ist die Fällung undeutlich, nimmt man viel, so kann die Flüssigkeitsmenge so viel betragen, dass das etwa gebildete Kieselfluorkalium sich nicht ausscheiden kann, es kommt alles auf die *Concentration* des Kalisalzes an.

Auch die Lösungen des Kieselfluornatriums setzen beim Verdampfen das Salz in *concentrischen* Ringen ab, die Erscheinung zeigt sich desto deutlicher je langsamer man verdampft, ist jedoch nie so schön wie beim Kieselfluorkalium.

Die am Boden befindlichen Krystalle sind viel grösser als die des Kieselfluorkaliums, gut ausgebildet und sehr glänzend. Die Dichte des Kieselfluornatriums fand ich mittelst der kalt gesättigten Lösung zu 2,7547 (17,5° C.)

XXVIII.
Einige molybdänsaure und wolframsaure Salze.

Die noch wenig bekannten wasserfreien Salze der Molybdänsäure und Wolframsäure mit alkalischen Erden und Oxyden der schweren Metalle hat Dr. H. Schultze (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 49.) durch Zusammenschmelzen des molybdänsauren und wolframsauren Natrons mit dem betreffenden Metallchlorid und überschüssigem Kochsalz dargestellt.

Die molybdänsauren Salze krystallisiren weniger gut wie die wolframsauren, aber wie diese in zwei Krystallsystemen, nämlich das Kalk-, Baryt-, Strontian- und Zink-Salz im quadratischen, das Cadmium-, Kobalt-, Nickel-, Eisen- und Manganoxydul-Salz im monoklinen oder vielleicht im rhombischen System mit monoklinem Habitus.

Die Analyse der Salze geschah durch Kochen mit Salzsäure oder mit Sodalösung, wodurch sie gleicherweise leicht zersetzt werden. Bei der Berechnung wurde das Aeq. des Mo = 46 angewendet.

Molybdänsauer Baryt, $\dot{Ba}\dddot{Mo}$. Gefunden 51,93 $\dot{Ba}$, berechnet 52,23. Bereitet durch Schmelzen von 2 Th. molybdäns. Natron, 6 Th. Chlorbaryum und 4 Th. Kochsalz bildet es ein krystallinisches Pulver, mit 2 Th. Kochsalz ziemlich grosse quadratische Prismen.

Das *Strontiansalz* (nicht analysirt) bildete ebenfalls weisse quadratische Prismen. Bereitung: 1 Th. molybd. Natron, 2 Th. Chlorstrontium und 2 Th. Kochsalz.

Das *Kalksalz*, $\dot{Ca}\dddot{Mo}$, gefunden 28,47 p.C. $\dot{Ca}$, berechnet 28,57. Mikroskopische, weisse, quadratische Prismen. Bereitung: 1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Chlorcalcium und 2 Th. Kochsalz.

Das *Zinksalz*, $\dot{Zn}\dddot{Mo}$, gefunden 36,33 p.C. $\dot{Zn}$, berechnet 36,70. Gelblich weisse quadratische Prismen und Combinationen des Quadratoktaëders mit dem Prisma. Vor dem Löth-

rohre unzersetzt zu einer röthlichen Masse schmelzbar. Bereitung: 1 Th. molybd. Natron, $1\frac{1}{2}$ Th. Chlorzink und 3 Th. Kochsalz.

Das *Cadmiumsalz*, $\dot{C}d\dddot{M}o$, gef. 46,88 p.C. $\dot{C}d$, berechnet 47,68. Gelbe, glänzende, zerfressene Blättchen. Bereitung: 1 Th. molybd. Natron, $3\frac{1}{2}$ Chlorcadmium, 3 Th. Kochsalz.

Das *Bleisalz*, durch Schmelzen von 1 Th. reinem molybd. Natron mit 3 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz erhalten, ist rein weiss, wie das aus Lösungen gefällte Salz, wenn aber das Natronsalz nur eine Spur phosphorsaures Natron enthält, so werden die Bleisalzkrystalle gelb, wie das natürliche Gelbbleierz und wie das von Manross (s. dies. Journ. LVIII, 55) dargestellte künstliche Gelbbleierz.

Das in der Nähe von Rothbleierz vorkommende, stark gefärbte Gelbbleierz veranlasste den Verf. Versuche zu machen, ob diese verschieden krystallisirenden beiden Bleisalze sich zusammenschmelzen lassen und daraus Krystalle in der Form des Gelbbleierzes resultiren würden. Er schmolz daher

a) 1 Th. molybdäns. Natron mit 0,4 Th. chroms. Kali, 4 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz,
b) 1 Th. molybdäns. Natron mit 0,6 Th. chroms. Kali, 6 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
c) 1 Th. molybdäns. Natron mit 0,8 Th. chroms. Kali, 6 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
d) 1 Th. molybdäns. Natron mit 1 Th. chrom. Kali, 6 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
e) 1 Th. molybdäns. Natron mit $1\frac{1}{2}$ Th. chroms. Kali, 8 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
f) 1 Th. molybdäns. Natron mit 2 Th. chroms. Kali, 8 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
g) 1 Th. molybdäns. Natron mit 3 Thl. chroms. Kali, 10 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
h) 1 Th. molybdäns. Natron mit 10 Th. chroms. Kali, 24 Th. Chlorblei und 8 Th. Kochsalz.

davon gaben a—c und g—h homogene Salze, die andern waren Gemische. Die Salze a—c waren tief dunkelroth

und von der Form des Gelbbleierzes, während g u. h trotz der vorherrschenden Chromsäure eine gelbe Farbe besassen. Analysirt wurden beide nicht, aus den Zusammenmischungsverhältnissen aber schliesst der Verf., dass im äussersten Fall (e) noch 42 p.C. des monoklinen chromsauren Bleioxyds in die quadratische Form des Gelbbleierzes eintreten können, während 27 p.C. molybdänsaures Blei (g) in die monokline Form des Bleierzes eingehen.

Das *Nickelsalz* lieferte bei wechselnden Mischungsverhältnissen lauchgrüne und citronengelbe Krystalle. Die ersteren waren monoklinisch und schienen das verlangte Nickelsalz zu sein.

Das *Kobaltsalz* bildet mikroskopische, anscheinend monokline und graugrüne Krystalle. Bereitung 1 Th. molybdäns. Natron, 2 Th. Chlorkobalt, 2 Th. Kochsalz.

Das *Manganoxydulsalz* hinterbleibt in schmutzig gelben Tafeln von dem Ansehen des Bitterspaths, die vor dem Löthrohr schmelzen und zu braunen Nadeln erstarren. Zusammensetzung: $\dot{Mn}\dddot{Mo}$, gef. 32,47 p.C. $\dot{Mn}$, berechnet 33,65. Bereitung: 1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Manganchlorür, 2 Th. Kochsalz. Hierbei bilden sich gleichzeitig in geringer Menge durchscheinende, rothbraune säulenförmige Krystalle, die von Salzsäure nicht angegriffen werden und beim Erhitzen zu einem gelben Pulver zerfallen.

Das *Eisenoxydulsalz*, $\dot{Fe}\dddot{Mo}$, gef. 34,74 p.C. $\dot{Fe}$, berechnet 33,96 p.C. Dunkelbraune monokline Prismen. Bereitung: 1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Eisenchlorür, 2 Th. Kochsalz.

Eisenoxydul- und Manganoxydul-Doppelsalz. Gleiche Theile Eisen- und Manganchlorür liefern monokline blutrothe Tafeln, weniger Eisenchlorür hellere Krystalle. Diese sind nicht wie die vierfachen Salze der betreffenden Basen beständig, sondern oxydiren sich in kochendem Wasser.

Wolframsaurer Strontian bildet weisse durchscheinende Krystalle von der Form des Ssheelbleierzes. Bereitung: 1 Th. wolframsaures Natron, 2 Th. Chlorstrontium, 2 Th. Kochsalz.

Wolframsaures Kupferoxyd. B
wolframsauren Natron, 3 Th. Kupf
Kupferchlorid) und 4 Th. Kochs
handlung der Schmelze mit verd
zweierlei Salze: weisse durchschein
und gelbbraune Krystalle.

Wolframsaures Nickeloxydul, N
Ṅi, berechnet 24,47. Bereitung:
tron, 2 Th. Chlornickel und 2 T
bildete braune durchscheinende
gerader Endfläche, sehr glänzend

Wolframsaures Kobaltoxydul, (
Ċo, berechnet 24,67 p.C. Bereit
Natron, 2 Th. Kobaltchlorür, 2
durchscheinende rhombische Pris

XXIX.

Ueber die Darstellung säure

giebt M. A. Terreil (Bull. de l
Chem. News, August 2, 1862) ei
beschreibt einige neue Eigenscha

Man löst übermangansaures
säure, welche ungefähr mit ei
Wasser verdünnt ist, wobei Sorg
Temperatur nicht zu hoch steigt.
lösung bringt man in eine Retort
gekühlten Vorlage communicirt.
fen weder Korke, noch andere
gewandt werden. Die Retorte w
gebracht und auf eine Temperatu
nicht überschreiten darf. Der A

*) S. übrigens Böttger's frühere

mit violetten Dämpfen, welche den Joddämpfen gleichen und diese Dämpfe verdichten sich alsbald im Halse der Retorte zu einem dicken Oel von schwarzgrüner Farbe, welches weder Schwefelsäure noch Chlor enthält. Diess ist Uebermangansäure.

Es ist schwierig, eine grosse Quantität dieser Säure auf einmal darzustellen. Zu einer gewissen Zeit nämlich, wenn das Quantum der überdestillirten Säure anfängt beträchtlich zu werden, zersetzt sie sich immer freiwillig unter geringer Detonation. Dabei bildet sich ein schwarzbrauner fester Körper von ausserordentlicher Leichtigkeit, welcher die Eigenschaften des Manganoxyds besitzt.

Setzt man die schwefelsaure Lösung von übermangansaurem Kali einige Zeit der feuchten Luft aus oder besser wenn man ihr einige Tropfen Wasser zufügt, so sieht man bald auf der Oberfläche der Flüssigkeit die Uebermangansäure in Form öliger Tropfen von schwarzgrünem Metallglanz herumschwimmen; bisweilen erstarren dieselben und fallen zu Boden. Es hält in diesem Falle schwer, die Uebermangansäure von Schwefelsäure, welche sie verunreinigt, zu trennen; aber sie kann in diesem Zustande zu den weiter unten beschriebenen Oxydationsexperimenten gebraucht werden.

Uebermangansäure ist also ein dickes Oel von schwarzgrüner Farbe und metallischem Schein; sie scheint der Erstarrung fähig zu sein. Sie hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser; ihre wässrige Lösung ist violett und hält sich verdünnt und frei von Staub ziemlich gut.

Wenn übermangansaures Kali plötzlich erhitzt wird, so detonirt es; wird es aber mässig erwärmt, so verflüchtigt sich ein Theil unter Bildung von violetten Dämpfen, welche einen sehr unangenehmen metallischen Geruch besitzen. Uebermangansäure ist vielleicht das kräftigste bekannte Oxydationsmittel. Sie entzündet augenblicklich Papier und Alkohol, letzteren unter Explosion. Bei diesen Verbrennungen bilden sich in Folge der Flüchtigkeit der Uebermangansäure immer violette Dämpfe. In Berührung mit fetten Körpern detonirt sie plötzlich unter Ausstrahlung eines schön weissen Lichtes. Wegen der in diesem Falle

wirklich heftigen Detonation m
nehmen.

Giesst man einige Tropfen e
saurem Kali auf Uebermangansä
dung von Licht eine sehr leb
grosse Menge von Säure entweic
letten Dämpfen, welche in der
in Form brauner, sehr leichter F

Die Uebermangansäure ist
säure ein wenig löslich; die Lös
in Schwefelsäure mit 3 Aeq. Wa
demnach eine wasserfreie und w
säure zu existiren.

Die Unbeständigkeit der Ue
den Verf. verhindert, ihre Zusam

XXX.

Die Atomgewichte von

Die Beobachtung, dass bei
oxyds an der Luft die gewöhnlic
Verbindung nur zufällig, nicht im
in hinreichend hoher Gebläsetem
geleiteter Abkühlung stets Kobalt
hat Dr. W. J. Russel veranlas
stimmungen des Kobalts und Nic
Chem. u. Pharm. CXXVI, 322).

Die Bedingungen für die G
baltoxyduls in wägbarer Form si
Oxyds in möglichst hoher Tem
einem Strom Kohlensäure und Er
Das schwarze Oxyd geht dabei
über, welcher das reine Oxydul
setzung, bei gewöhnlicher Temp
erst nach Wochen veränderlich,

pisch und darum wohl geeignet ist, zur Atomgewichtsbestimmung zu dienen. Diese führte der Verf. aus, indem er das fragliche Oxydul in einem kleinen Platintigel, der in einem grösseren auf einer Thonplatte stand, im Wasserstoffstrom reducirte und den Gewichtsverlust bestimmte. Dass hierbei alle möglichen Vorsichtsmaassregeln, und welche rücksichtlich der Reinheit der anzuwendenden Materialien getroffen worden, beschreibt der Verf. ausführlich im Original, worauf wir verweisen; nur in Bezug auf die Reinheit des schwarzen Kobaltoxyds entlehnen wir dessen Darstellungsmethode. Es wurde käufliches schwarzes sogen. reines Kobaltoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst, zur Trockne gedampft und längere Zeit stark erhitzt, dann der Rückstand in Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst (Abscheidung der Kieselsäure), viel schweflige Säure eingeleitet und nach hinreichendem Kochen völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt (Abscheidung des Arsens). Entfernung des Eisens durch Ammoniak, Verwandlung der rückbleibenden Metalle in Sulfurete und Digestion dieser mit verdünnter Salzsäure (Entfernung des Mangans). Schliesslich Ueberführung in Claudet's Salz, welches umkrystallirt, zuerst in Luft, dann in Wasserstoff geglüht, in Salpetersäure gelöst und nach dem Eintrocknen stark geglüht wurde. Das so resultirende schwarze Kobaltoxyd diente zur Darstellung des Kobaltoxyduls. Nach Vollendung einer Versuchsreihe wurde das restirende Oxyd einem abermaligen ähnlichen Reinigungsprocesse unterworfen und dieses ein drittes Mal wiederholt.

Es gaben diese verschiedenen Portionen ein Oxydul mit folgendem procentigen Gehalt an Metall.

I.	Mittel aus 5 Versuchen (Grenzen 78,614 .. 78,530)	78,588
II.	No. I zwei Mal gereinigt. Mittel aus 3 Versuchen (Grenzen 78,603 .. 78,591)	78,595
III.	No. I drei Mal gereinigt. Mittel aus 2 Versuchen	78,592
IV.	No. II ein Mal gereinigt. Mittel aus 2 Versuchen	78,597
V.	No. III aus 3 Versuchen	78,593
	Mittel	78,5926

Daraus Aequivalent des Kobalts 29,370.

Das zur Atomgewichtsbestimmung dienende Nickeloxydul wurde in salzsaurer Lösung zunächst von Kiesel-

säure und Arsen etc. wie das K
dünnt mit Chlorgas und kohlens
letztere durch Schwefelsäure ent
reine (aus der Aethyloxydverbind
gebunden, aus Ammoniak kryst
glüht, schliesslich in Salpetersäu
durch Glühen zersetzt. Das so
von constanter Zusammensetzun
bläselampe geglüht ist, sonst gi
dul behandelt, bei der Behandlu
und zwar muss das Glühen rech
möglichster Intensität sein, auch
gerührt werden. Dabei vermi
trächtlich und seine Farbe wir
Kohlensäure ist nicht erforderli
während des Erkaltens keinen
neigt ist; dagegen ist er oder e
um der reducirenden Einwirkun
beugen.

Auf ähnliche Weise wie be
ben mehrfach gereinigt und sol
centgehalt an

No. I. Mittel aus 3 Versuchen (Gre
„ II. No. I 3 Mal gereinigt. Mitt
(Grenze 78,581 .. 78,589)
„ III. 1 Mal gereinigt. Mittel aus 3
78,616 .. 78,588)
„ IV. No. III 2 Mal gereinigt. Mitt
(Grenze 78,597 .. 78,588)

Daraus Aequivalent d

Demnach würden die Atc
Kobalts gleich sein, während
LXXII, 46) für das Aeq. des N
aber = 30 fand.

XXXI.

[eber eine neue Reihe von Metalloxyden.

Von

H. Rose.

us d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1863.)

Dass das allgemein angenommene Atomgewicht des lbers um die Hälfte verringert werden muss, ergiebt sich s dem Gesetze, dass die specifische Wärme der einfachen Srper sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte verhalte, d aus dem des Isomorphismus. Dass man aber dessen geachtet das alte Atomgewicht des Silbers beibehält, hat rzüglich darin seinen Grund, dass durch die Annahme nes um die Hälfte verringerten Atomgewichtes manche erbindungen des Silbers eine ganz ungewöhnliche Zusamensetzung erhalten. Das Silberoxydul müsste dann nämh gegen ein Atom Sauerstoff nicht weniger als 4 At. ilber enthalten. Wenn aber einer Verbindung eine so ngewöhnliche Zusammensetzung zugeschrieben wird, wie em Silberoxydul, so wird eine solche Annahme so lange zweifelt, bis analoge Verbindungen entdeckt sind, deren usammensetzung auf keine andere Weise gedeutet wern kann.

Ich habe mir desshalb Mühe gegeben, Oxyde von eicher Zusammensetzung, wie sie das Silberoxydul hat, rzustellen, und es ist mir gelungen, bei dem Kupfer eine xydationsstufe zu erhalten, die noch einmal so viel Kupfer gen Sauerstoff enthält, als das Kupferoxydul, und daher t dem Silberoxydul gleich zusammengesetzt ist. Ein nliches Oxyd habe ich beim Quecksilber noch nicht darellen können, aber ich habe dazu Hoffnung. Uebrigens heint die Zahl der Oxyde von dieser Zusammensetzung ht klein zu sein.

Ich schlage vor, die Oxyde
4M+O *Quadrantoxyde* zu nenne

Das *Kupferquadrantoxyd* ist v
es frisch ist, ist es von ausserord
keit, und seine Bereitung ist dal
keiten verknüpft. Ist es aber u
Ausschluss der Luft längere Ze
scheint es der oxydirenden Einv
widerstehen. Durch verdünnte
zersetzt, dass 3 At. Kupfer sic
während sich ein Atom schwefe
Wird es mit verdünnter Chlorwa
bildet sich in den ersten Augenb
wahrscheinlich Kupferquadrantch
scheidet sich aber metallisches
einer Schicht von weissem Kup
aber durch ferneres Schütteln in
wasserstoffsäure auflöst. — Uel
Kupferquadrantoxyd mit Schwefe
sich Kupferquadrantsulfuret von s
in der Flüssigkeit suspendirt bl
gere Zeit mit dem Ueberschuss
Berührung, so entwickelt sich
Quadrantsulfuret geht in eine
über. — Beim Uebergiessen des
riger Cyanwasserstoffsäure bildet
von schwarzer Farbe; dasselbe
Temperatur leicht unter Entwick
in verdünnter Salpetersäure auf;
petersaurem Silberoxyd einen
weissem Cyansilber. Wird das
einer Lösung von salpetersaure
so bildet sich eine blaue Lösung,
braunschwarze Mengung von Cy
Kupfer aus.

Wird das Kupferquadrantox
gossen, so wird es nicht davon
wesentlich vom Kupferoxydul un

idet. Wird das Gemenge einem auch nur beschränkten
zutritt ausgesetzt, so bedeckt sich das grüne Quadrant-
l zuerst mit einer gelben Haut von Kupferoxydul, und
ı und nach färbt sich die überstehende Flüssigkeit
lich. Dasselbe geschieht auch, wenn eine Lösung von
lensaurem Ammoniak angewandt wird.

Es ist Bunsen gelungen, den Chlorverbindungen der
lischen Metalle, namentlich dem Chlorkalium, dem
orrubidium und dem Chlorcäsium Chlor durch Elektro-
: zu entziehen, und sie in niedrigere Chlorverbindungen
intensiv smalteblauer Farbe zu verwandeln. Man kann
essen das Kaliumsubchlorür auch ohne Hülfe der Elek-
ität sehr leicht durch Zusammenschmelzen von Kalium
Chlorkalium in einem Strome von Wasserstoffgas dar-
len.

Mit grosser Wahrscheinlichkeit kann man annehmen,
ı diese Subchlorüre halb so viel Chlor enthalten, als die
ormetalle, aus denen sie dargestellt sind. Aber die Oxyde
Chloride der alkalischen Metalle enthalten zwei Atome
all in ihrer Zusammensetzung, und die Atomgewichte
ıelben müssten eigentlich um die Hälfte verringert wer-
. Dann sind aber die alkalischen Subchlorüre Quadrant-
ride, denen wahrscheinlich auch alkalische Quadrant-
de entsprechen, die aber wohl schwer darzustellen sein
;en.



Ueber die isomeren Modif säure, nebst Beschreib Titanverbind

Von

Dr. Rudolf W

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Juli 1863.

Das verschiedene Verhalten tansäurehydrat, welche entweder Auflösung von Titansäure durch Al einer verdünnten Titansäurelösu wohl zu der Ansicht geführt, da denheiten wie bei den isomeren dass die durch Alkali gefällte l wöhnlichen Zinnsäure, die durc fast unlösliche Säure, der Metazi

Diese Säuren unterscheiden dass erstere in Säuren sehr leic nur sehr wenig löslich ist, währe schied der genannten Zinnsäuren sungen der Metazinnsäure durch durch concentrirte Salzsäure gefä in den Lösungen der gewöhnliche schläge erzeugen.

Die nachstehend mitgetheilte hin, dass die Titansäure in einen wo sie die vorgedachten charakteri Metazinnsäure zeigt und sich voll verhält.

Wenn man die klare verdün gen Titanchlorids in Wasser einige erhitzt, wobei die Lösung schwa eine wesentliche Aussonderung vo

ird in der erkalteten Flüssigkeit durch Zusatz von
äure ein dicker, weisser Niederschlag erzeugt, der
: in einem grossen Ueberschuss der zugesetzten Säuren
lich ist. Einen ähnlichen Niederschlag erzeugt Sal-
säure, desgleichen Schwefelsäure. Der durch letztere
: bewirkte Niederschlag ist in einem gewissen Ueber-
s der Säure wieder löslich. Auch Essigsäure und
steinsäure bringen in der genannten Auflösung Fäl-
n hervor, die im Ueberschuss sich nicht lösen; selbst
äure erzeugt einen Niederschlag, der sich aber in
gewissen Menge der zugefügten Säure wieder auf-
Eine Auflösung von rothem chromsauren Kali fällt so-
inen orangegelben Niederschlag.

)urch dieses Verhalten unterscheidet sich die durch
en beumständete Auflösung der Titansäure von der
erhitzten Lösung, in der diese Säuren keine Fällun-
erzeugen, welche Lösung indessen (desgleichen die
r erhitzte Lösung) von Phosphorsäure, Arsensäure,
ure etc. gefällt wird.

lithin wird durch Kochen der verdünnten Titanchlo-
ung die aufgelöste Titansäure in einen Zustand ver-
wo sie der Metazinnsäure analog sich verhält, und
zweckmässig mit dem Namen *Metatitansäure* zu be-
en ist.

)ie durch Salzsäure etc. erzeugten Niederschläge lösen
wenn der Ueberschuss der Säuren abgegossen, voll-
en klar in Wasser auf, ein Verhalten, welches be-
lich die Verbindungen der Metazinnsäure gleichfalls
. Mit der Untersuchung der Niederschläge der Meta-
und Metatitansäure mit verschiedenen Säuren ist der
beschäftigt.

emerkenswerth ist, dass der durch Alkali aus der
g des Metatitanchlorids gefällte Niederschlag in ver-
en Säuren wieder gelöst, eine Auflösung giebt, in der
einen Säureüberschuss wieder ein Niederschlag wie
r gekochten Titansäure-Lösung erzeugt wird.

ei der Oxydation von Titanmetall mit Salpetersäure
,25 spec. Gew. bleibt ein grosser Theil der erzeugten
säure unlöslich zurück.

Beim Auflösen von Titan in Salzsäure, Schwefelsäure, entstehen violette Lösungen von Sesquioxydsalzen, nicht wie behauptet wird, farblose Flüssigkeiten.

Die wässrige Lösung von Titanchlorid verliert neben Schwefelsäure eingetrocknet Salzsäuregas; der Rückstand ist aber in Wasser auflöslich. Wird die Lösung in einer offenen Schale auf 35—40° erwärmt und Luft darüber geblasen, so geht ein grosser Theil der Salzsäure fort, und doch löst sich die Masse fast ganz klar in Wasser. Die Analyse einer derartigen Masse ergab:

Titansäure	60,8 p.C.
Salzsäure	15,6 „
Wasser	23,6 „
	100,00 p.C.

Die Menge der durch Zersetzung des Chlorids mit Wasser gebildeten Salzsäure ist fast 7 Mal grösser. Die Titansäure kann sich also wie die Kieselsäure in Wasser, das nur wenig Salzsäure enthält, gelöst erhalten. Sie wird aus dieser Lösung durch Kochen sogleich gefällt.

Jodtitan entsteht als fester, brauner Körper, wenn man Joddampf über glühendes Titanmetall leitet. Von überschüssigem Jod trennt man es durch Erhitzen. Es ist in gelbrothen Dämpfen flüchtig. Seine Formel ist: TiJ_2.

	Gefunden.	Berechnet.
Titan	8,7	8,96
Jod	90,6	91,04
	99,3	100,00

Beim Erhitzen des Gemenges von Jod und Titan lässt sich das Jod absublimiren.

Titansesquifluorür bildet sich, gemengt mit Fluorkalium und Titanfluorkalium, wenn über erhitztes Titanfluorkalium Wasserstoff geleitet wird. Aus der violett gefärbten Masse lässt sich zum Theil das Fluorkalium neben unzersetztem Titanfluorkalium durch Auskochen mit Wasser abscheiden, wobei das Sesquifluorür, jedoch vermengt mit den genannten Salzen, als violettes Pulver zurückbleibt.

Titaneisenfluorür entsteht, wenn Titaneisen mit Flusssäure aufgelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht

rd; es bildet gelbgrüne luftbeständige, prismatische Kry-
ılle von der Formel: $FeFl + TiFl_2 + 6.HO$.

Gefunden.		Berechnet.	
Eisen = 16,6—16,8		Eisen	= 17,08
		Titan	= 15,24
Fluor = 35,5		Fluor	= 34,72
		Wasser	= 32,96
			100,00

Titanfluornickel entsteht, wenn Titansäure und Nickel-
ɪydul in Flussäure gelöst werden. Es bildet grüne leicht-
sliche Krystalle von der Formel: $NiFl + TiFl_2 + 6.HO$.

Nickeloxydul, Titansäure	48,5	47,2
Fluor	34,4	34,5

er in 100 Theilen des Salzes:

Nickel	17,57
Titan	15,15
Fluor	34,52
Wasser	32,76
	100,00

Beide Salze sind daher dem Magnesiumdoppelsalse
alog zusammengesetzt.

Zur Gewinnung von Titansäure aus Titaneisen verfährt
ɪn vortheilhaft auf folgende Weise: Man vermengt das
ne Pulver des Minerals mit 2 Theilen Flusspath, setzt
viel mit etwas Wasser verdünnter englischer Schwefel-
ure hinzu, dass ein dünner Brei entsteht und erwärmt
letzt. Der hell gewordene Inhalt der Blei- oder Platin-
hale wird in einen Ueberschuss von Wasser gebracht,
obei sich Gyps absetzt. Die grüne, Titan und Eisen ent-
ıltende Lösung wird mit Ammoniak gefällt, der Nieder-
hlag colirt, mit möglichst wenig verdünnter Schwefel-
ure gelöst, mit schwefliger Säure das Eisenoxyd zu Oxy-
al reducirt, dann die Lösung in kochendes Wasser ge-
ssen, und das Kochen kurze Zeit unterhalten, wobei sich
e Titansäure etwas Eisen enthaltend abscheidet. Eisenfrei
winnt man die Säure nur, wenn man aus der so gefällten
ure Titanfluorkalium darstellt, dieses durch Krystallisa-
n reinigt und die Säure mit Ammoniak niederschlägt.



XXXIII

Ueber die Erzeugung Elektrolyse und über Körpers

Von

J. L. Sore

(Compt. rend. t. LV

In einer früheren Mittheilung (dies. Journ. LXII, 40) habe ich Menge des durch Elektrolyse Ozons sehr vermehren könne, w niedrige Temperatur anwendet; au chlorometrischen ähnliche Methode ich das Ozon bestimmte.

Bei meinen neuen Versuchen habe ich das Ozon nach Buns thode bestimmt, indem ich das enthaltende Gas mit Jodkalium b wordene Jod mit schwefliger Säu

Ich habe durch Elektrolyse säure (1 Vol. concentrirte Säure grössere Mengen Ozon erhalten Versuchen, und zwar nach folgen

Das an jedem Pol ausgeschie vom anderen aufgesammelt. Zu tive Elektrode mit einem Diaph umgeben, und über dieselbe ei Gasleitungsrohr, zum Entweichen Die Elektrode bestand aus sehr Das Zersetzungsgefäss war ziemli lich wenn die Zersetzung in der sigkeit vor sich ging, die Tem über die der Umgebung stieg.

Unter diesen Bedingungen, bei Anwendung einer Bun-
n'schen Batterie von 10—12 Elementen und Abkühlung
s Apparats durch Wasser von 5—6° erhielt ich nahezu
Th. Ozon auf 100 Th. entwickeltes Sauerstoffgas (ange-
mmen, dass 1 Aeq. freigemachtes Jod 1 Aeq. Ozon ent-
richt).

Bei Abkühlung des Apparats durch Eis und Kochsalz
d directes Einleiten des Gases in Jodkaliumlösung erhielt
ı 2 p.C. Ozon. Wurde der ozonhaltige Sauerstoff in einem
llon über destillirtem Wasser aufgefangen, so war die
enge des Ozons etwas geringer und das Wasser enthielt
hr merklich Ozon in Lösung.

Es sind mir keine Versuche bekannt, nach welchen
f elektrolytischem Wege so viel Ozon erhalten worden
re.

Das ozonhaltige Gas scheint ohne Veränderung durch
ncentrirte Schwefelsäure getrocknet werden zu können;
Berührung mit Jodkalium giebt es einen weissen sehr
ständigen Dampf.

Bekanntlich betrachtet ein Theil der Chemiker das
ektrolytisch erzeugte Ozon als allotropischen Sauerstoff,
n anderer Theil als ein Wasserstoffoxyd von der Formel HO_3.
etztere Ansicht gründet sich auf die Untersuchung von
aumert (s. dies. Journ. LIX, 350), welcher fand, dass
ockner ozonhaltiger Sauerstoff *beim Erwärmen*, wobei das
zon zersetzt wird, verflüssigend auf wasserfreie Phosphor-
ure wirkt, was nach Baumert nur von der Bildung von
asser herrühren kann. Marignac hat dagegen ange-
hrt, dass Baumert nicht hinlänglich bewiesen habe, ob
in elektrolytisch entwickelter Sauerstoff vollständig frei
n Wasserstoff war, der durch Diffusion durch die Dia-
ragmen hätte eindringen können, und bei dessen Gegen-
art sich die Bildung von Wasser in der Wärme erklären
ürde.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich durch Elektro-
se ozonhaltiges Sauerstoffgas ohne gleichzeitige Entwicke-
ng von Wasserstoff dargestellt. Man taucht zu dem
weck den positiven Pol direct in eine Schale mit ange-
uertem Wasser, in welcher sich ein mit Kupfervitriol-

lösung gefülltes poröses Gefäss befindet, das einen Kupferstreifen als negative Elektrode enthält.

Das entwickelte Sauerstoffgas wurde durch lange mit Schwefelsäure gefüllte Röhren geleitet und nun auf diese Weise vollständig getrocknet, sowohl mit Jodkaliumlösung als auch mit wasserfreier Phosphorsäure zusammengebracht. Es zeigte sich beim Erwärmen der Säure mit dem zu Anfang und zu Ende des Versuchs an Ozon sehr reichen Gase nicht die geringste Veränderung der Phosphorsäure, während sich nach meinen analytischen Resultaten mehr als 18 Milligrm. Wasser hätten bilden müssen, wenn das Ozon nach der Formel HO_3 zusammengesetzt wäre. Wenn man dagegen das Gefäss mit der Kupferlösung durch ein Voltameter ersetzt, in welchem die Gase mittelst einer porösen Wand so gut als möglich getrennt werden, so beobachtet man schon nach wenig Augenblicken eine Verflüssigung der Phosphorsäure.

Zur Controle wurde statt der Röhre mit Phosphorsäure die leere Glasröhre angewendet und diese zur Zersetzung des Ozons an einer Stelle erwärmt, während das Gas von hier aus in eine gewogene mit Schwefelsäure und Bimsstein gefüllte Röhre trat. Es zeigte sich, dass diese letztere Röhre keine Gewichtszunahme erfuhr, obgleich nach den Resultaten der Analyse zu Anfang und zu Ende des Versuchs 15—20 Milligrm. Wasser hätten entstehen müssen, wenn Baumert's Hypothese richtig wäre.

Diese in Bunsen's Laboratorio gemachten Versuche scheinen mir zu beweisen, dass das Ozon kein Oxyd des Wasserstoffs ist.

XXXIV.
Ueber Rhodanchromammoniumverbindungen.

Indem A. Reinicke die Versuche Morland's (dies. Journ. LXXXIV, 61) zur Darstellung der Base [illegible]

wiederholte, gelangte er zu anderen Resultaten (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXVI, 113).

Beim allmählichen Eintragen von doppelt-chromsaurem Kali in schmelzendes Rhodanammonium bis zum Festwerden der Masse und nachheriges Auskochen mit Wasser erhielt der Verf. eine dunkelrubinrothe Lösung, aus welcher, nach Beseitigung abgeschiedener kleiner Krystalle und einer amorphen Masse, vermittelst fester Stücken Salmiaks die neue Ammoniumverbindung in Gestalt kleiner glänzender Schüppchen ausgefällt wurde. Dieselbe lässt sich auch bei langsamem Auskrystallisiren in rothen Rhombendodecaëdern gewinnen, welche in Wasser, Weingeist und Aether ziemlich leicht sich lösen, bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösung oder durch Säuren oder Alkalien sich leicht zerlegen und getrocknet erst jenseits 120° sich zersetzen. Ihre Zusammensetzung ist: $C_8N_7H_{10}S_8Cr_2 = N_2(\text{Є}rH_5)H.NH_4(C_2NS_2)_4$, d. h. eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelcyan mit 2 Aeq. Ammonium, in denen, nach des Verf. Ansicht, 3 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chrom ersetzt sind. Das darin vorhandene Ammonium ist durch andere Metalle vertretbar und dadurch entsteht eine Reihe anderer Salze, von denen der Verf. mehrere untersucht hat, und ebenfalls kann es durch Wasserstoff ersetzt werden, dann entsteht die freie Säure. Beim Glühen hinterlässt das Salz Schwefelchrom.

Das *Quecksilbersalz* erhält man durch Fällung des Ammoniaksalzes mit wässriger Quecksilberchloridlösung. Es bildet einen flockigen rosenrothen Niederschlag,

$$N_2\text{Є}rH_5.H.Hg(C_2NS_2)_4,$$

in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, bei 150° noch beständig, bei höherer Temperatur in Schwefelquecksilber, Schwefelchrom und andere Producte sich zerlegend. Mit kochender Kalilauge zersetzt es sich in Rhodankalium, Ammoniak, Chromoxyd und Quecksilberoxyd

$$(N_2\text{Є}rH_6Hg(C_2NS_2)_4 + 4\dot{K} = 4.K\ddot{C}y + 2.NH_3 + \ddot{\text{Є}}r + \dot{H}g).$$

Die *freie Säure*, welche man durch Zerlegung des ebenerwähnten Salzes unter Wasser mittelst Schwefelwasserstoff gewinnt, bildet eine tief rothe Flüssigkeit, die sich beim Kochen zersetzt, bei niedriger Temperatur aber syrupsdick



und Kupferoxydul, durch Glühen in
Schwefelkupfer und andere Producte

bei 100° aus $N_2(\text{€}rH_5.H)\text{€}u\ddot{C}y_4$.

Das *Kaliumsalz*, durch Zersetzung
mit Kalilauge, Abpressen der Krystalle
aus heissem Wasser bereitet, bildet g
Blättchen oder Würfel, die sich in Wa
Aether mit rother Farbe lösen, in koc
setzen, indem diese violett wird. Troc
noch beständig. Bei 100° besteht es aus

Das *Natriumsalz*, analog wie das v
det fettglänzende Schuppen, die bei 10

$N_2\text{€}rH_5.H.Na(C_2NS$

bestehen.

Das Silbersalz fällt in rosenrothe
in Wasser und verdünnten Säuren.

Das Bleisalz ist gelblichroth und i
löslich.

---

gekocht, liefert ohne Gasentwickelung oder sonstiges Nebenproduct eine zähe Masse, welche mit Wasser übergossen, sich sofort zerlegt. Es entweicht ein brennbares Gas und bei der Destillation erhält man Acetal $C_{12}H_{14}O_8$. Diese Thatsache suchten die Verf. zur Darstellung höherer Homologe des Acetals, von denen bis jetzt noch keins bekannt ist zu verwerthen. Aber umsonst, die Reaction mit anderen Aldehyden ist eine ganz verschiedene.

Valeraldehyd wirkt weit energischer auf Zinkäthyl. Es entweicht fortwährend ein brennbares Gas, welches von Brom nicht verschluckt wird. Versetzt man die Masse nach beendeter Reaction mit verdünnter Schwefelsäure, so schwimmt auf der wässerigen Zinkvitriollösung ein gelbes Oel. Dieses, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, fängt bei 130° an zu destilliren, bei 220—250° geht das Meiste als stark gelbes Oel über, später bis 290° nur wenig braunes Destillat. Die Zusammensetung desselben stimmt mit einem Körper überein, den Fittig bei Einwirkung von Kalk auf Valeral (s. d. Journ. LXXX, 440) erhielt, aber nicht angemessen $C_{14}H_{14}O_2$ formulirt hat. Die wahrscheinlichste Formel ist wohl $C_{20}H_{18}O_2$ und seine Entstehung: 2. $C_{10}H_{10}O_2 + ZnC_4H_5 = C_{20}H_{18}O_2 + C_4H_6 + \dot{Z}n\dot{H}$. Diese Einwirkung auf Aldehyde, bei welcher letztere unter Wasserentziehung zersetzt werden, erklärt die Beobachtung Fittig's, dass wasserfreier Kalk einen Aldehyd in den Alkohol umzuwandeln vermag, denn $2.C_{10}H_{10}O_2 + 2\dot{C}a = C_{20}H_{18}O_2 + 2\dot{C}a\dot{H}$ und $2C_{10}H_{10}O_2 + 2\dot{C}a\dot{H} = \dot{C}aC_{10}H_9O_3 + C_{10}H_{12}O_2$. Weitere Versuche müssen lehren, welches die Constitution der eben erwähnten Zersetzungsproducte der Aldehyde ist.

Das Oenanthol verhält sich eben so wie das Valeral und obwohl das erhaltene Product keinen constanten Siedepunkt hatte, stimmt die Analyse ungefähr zu der Formel $C_{28}H_{26}O_2$.

Es würde sich also herausstellen, dass das Zinkäthyl auf Aldehyde wasserentziehend wirkt.

Aceton giebt mit Zinkäthyl eine sehr starke Reaction und nach beendigter Einwirkung des Kochens und Absätti-



gung mit Schwefelsäure ein
geruch. Dieses fing bei 11
erst bei 300° völlig über.
schiedenen Antheile gleiche
die des Phorons -

b) 220—240° 29(

C_{18} 79,4
H_{14} 10,8
O_2 –

Die Reaction ist also eb
von Seiten des Zinkäthyls:

$3.C_6H_6O_2 + 2.ZnC_4H_5 = C$

Nach Analogie der von
tiz, dass Zink, absol. Alkohc
in Aether und Aethylwasserst
Zinkäthyl auf Amylalkohol
aber weiter nichts als Zinka

Aethylenbromid zerfällt
Aethylen, Bromzink und Bro
wird völlig von Brom absorb

$C_4H_4Br_2 + ZnC_4H_5 = ($

XX

Ueber Sulfokohlensä Abköm

Beim Studium einer grös
gen ist A. Husemann zu
alle Sulfokohlensäureäther ein
Salpetersäure und gegen Amm
verwandeln sie sich in eine
letzteres in Schwefelcyanamo
ihnen innewohnenden organis
u. Pharm. CXXVI, 269.)

Methylensulfocarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_2S_2\end{matrix}\right\}S_4$. Dieser dem vom Verf. früher beschriebenen Aethylensulfocarbonat homologe Sulfokohlensäureäther scheidet sich als gelblich weisses Pulver aus, wenn eine alkoholische Methylenjodürlösung mit Natriumsulfocarbonat geschüttelt wird. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, nur schwer in Alkohol, Aether und Chloroform und schmilzt erst bei hoher Temperatur zu einer grünlichbraunen Masse.

Mit rauchender Salpetersäure liefert es sogleich *methylenschweflige Säure*, deren Barytsalz, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_2H_2, Ba_2\end{matrix}\right\}O_8 + 4\dot{H}$, keinen Zweifel liess über die Identität dieser mit der von Liebig, Buckton und Hofmann früher gewonnenen Methionsäure oder Disulfometholsäure.

Das bei der Behandlung des Methylensulfocarbonats mit Ammoniak neben Rhodanammonium entstehende Methylenmercaptan spaltet sich sogleich in Schwefelwasserstoff und Methylensulfür.

Methylensulfür $(C_2H_2)S_2$ scheidet sich beim Erwärmen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelnatrium mit Methylenjodür als ein weisses trockenes Pulver aus. Dasselbe schmilzt bei etwa 150° C. und verwandelt sich in *Dimethylensulfür*, $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_2H_2\end{matrix}\right\}S_4$, eine ähnliche polymere Umsetzung, wie sie das Methylensulfür erfährt. Es krystallisirt in feinen schiefrhombischen Prismen, schmilzt bei über 200°, verflüchtigt sich aber schon in weit niedriger Temperatur. Sein Geruch ist zwiebelartig, seine Löslichkeit in verschiedenen Menstruis gering, am besten in Schwefelkohlenstoff und Benzin. Es fällt Silbernitrat, Quecksilber-, Platin- und Gold-Chlorid krystallinisch, vereinigt sich auch mit Jod und wird von starker Salpetersäure in einen in schönen Rhomboedern krystallisirenden Körper (ohne Zweifel Dimethylensulfoxyd) umgeändert — lauter Eigenschaften, die auch dem Diäthylensulfür eigen sind. — Ob der von Girard durch Behandlung von Zink, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure erhaltene krystallinische Körper identisch sei mit Dimethylensulfür, ist fraglich, aber jedenfalls bildet sich bei jener

Behandlung amorphes Methylensulfür und dieses geht beim Erhitzen in obiges über.

Aethylenoxysulfürcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung mässig verdünnter Salpetersäure auf Aethylensulfocarbonat unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, aber auch durch Zersetung des Diäthylensulfürs (s. unten) mit Sulfocarbonylbromör ($C_2S_2Br_2$) und Wasser. Die Verbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, dünne rectanguläre Tafeln, die bei 31° C. schmelzen, im Wasserstofftrom unzersetzt destillirbar, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzin und Chloroform löslich sind.

Ammoniak zersetzt sie nur langsam bei erhöhter Temperatur, es entseht Aethylenmercaptan, welches sogleich in Schwefelwasserstoff und Aethylensulfür ($C_4H_4S_2$) zerfällt; aber das stickstoffhaltige Zersetzungsproduct, welches dem Xanthogenamid hätte analog sein müssen, konnte nicht hinlänglich rein erhalten werden.

Concentrirte Salpetersäure ändert das Aethylenoxysulfocarbonat um in Schwefelsäure und in

Aethylenschweflige Säure, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4H_2\end{matrix}\right\}O_8$, welche von Buckton und Hofmann (s. dies. Journ. LXX, 470) Disulfätholsäure genannt wurde. Man erhält sie nämlich auch durch Oxydation des Aethylensulfocarbonats und Buff stellte sie durch Behandlung des Aethylenrhodanürs mit Salpetersäure dar (s. dies. Journ. LXX, 504). Der Verf. gewann sie folgendermaassen: Die bis zum Aufhören salpetriger Dämpfe mit rauchender Salpetersäure wiederholt eingedampfte Flüssigkeit wurde mit reinem Bleiweiss gesättigt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht und die warzigen Krystalle des äthylenschwefligsauren Bleies mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat gab, vorsichtig verdunstet, einen farblosen Syrup, der über Schwefelsäure bald strahlig erstarrte. In diesem Zustande enthielt die Säure 2 At. Krystallwasser ($2\dot{H}$) und schmolz bei 60° C., bei 100° war sie wasserfrei, schmolz dann bei 94° C., erstarrte bei 60° C. und war äusserst zerfliesslich. In höherer Temperatur zersetzt sie sich. Sie löst sich leicht in Wasser

d Alkohol und liefert fast nur leicht lösliche und kry-
ıllisirbare neutrale Salze, die sauren sind sehr schwer zu
halten. Die Eigenschaften des Baryt-, Silber- und Ammo-
ıksalzes bewiesen die Identität mit der von Buckton
d Hofmann beschriebenen Säure.

Das *neutrale Kalisalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,K_2\end{matrix}\right\}O_8$, bildet dicke farb-
e klinorhombische Prismen.

Das *saure Salz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,HK\end{matrix}\right\}O_8+3\dot{H}$, entsteht aus dem
rigen, wenn es mit der überschüssigen Säure über Schwe-
säure verdunstet wird; warm eingedampft bildet sich
eder neutrales Salz.

Das *Natronsalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Na_2\end{matrix}\right\}O_8+5\dot{H}$, krystallisirt in schö-
n Rhombenoktaëdern und verliert bei 100° sein Krystall-
ısser.

Das *Ammoniaksalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_8$, bildet lange klino-
ombische Prismen. Schon von Buff beschrieben.

Das *Kalksalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Ca_2\end{matrix}\right\}O_8$, scheidet sich in kleinen
ombischen Tafeln aus, die weniger in Wasser löslich sind,
s die vorhergehenden Salze.

Das *Barytsalz* existirt im wasserfreien und wasserhal-
gen Zustande. Hofmann und Buckton erhielten er-
eres aus reiner Säure in klinorhombischen Prismen, der
erf. gewann das wasserhaltige in scharfen Rhomben-
taëdern, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Ba_2\end{matrix}\right\}O_8+4\dot{H}$, die weit schwerer löslich sind
s das wasserfreie Salz und bei wiederholtem Umkrystalli-
ren nicht in dieses übergehen. Es bildet sich, wenn die
lbe Auflösung des Aethylensulfocarbonats in rauchender
alpetersäure unmittelbar mit kohlensaurem Baryt gesättigt
ıd freiwilliger Verdunstung überlassen wird.

Das *Magnesiasalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Mg_2\end{matrix}\right\}O_8+6\dot{H}$, stellt leicht lös-
che klinorhombische Prismen und Tafeln dar, welche bei
00° 3 At. Wasser verlieren, bei 180° den Rest.

Das *Zinksalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4, Zn_2\end{matrix}\right\}O$
klinorhombische Tafeln, die er
Wasser abgeben. Entwässert

Das *Kupfersalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4, Cu_2\end{matrix}\right\}$
rhombische Prismen mit den I
verliert bei 100° 5 At. Wasser
es wasserfrei und weiss.

Das *Bleisalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4, Pb_2\end{matrix}\right\}O_8$
Blättchen von unbestimmbarer
Wasser verlieren. In Wasser

Das *neutrale Silbersalz*, $\begin{matrix}S_4\\C_4\end{matrix}$
dünnen klinorhombischen Tafel
lösen. — Das *saure Salz*, $\begin{matrix}S_4O\\C_4H\end{matrix}$
wie das entsprechende Kalisalz
weissen kugeligen Aggregaten
serfrei und hygroskopisch.

Das *Quecksilberoxydsalz*, $\begin{matrix}S_4C\\C_4H\end{matrix}$
dünne, klinorhombische leicht l
ihr Wasser verlieren.

Das *Quecksilberoxydulsalz*,
sich in weissen schwer lösliche
Wasser in ein gelbes basisches

Diäthylensulfür, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4$, er
längeres Erhitzen von Aethylen
bromür bei 150° C., beide völli
Umsetzung: $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + C_4H_4Br_2$
hende Diäthylensulfür wird in
und durch wiederholtes Umkry
geist gereinigt. Aus alkoholisc
dendritischen weissen Nadeln u
scher Lösung in dicken harten

bischen Prismen, die schon bei 56° sich lebhaft verflüchtigen, bei 111° C. schmelzen und bei etwa 200° sieden. Es riecht höchst intensiv, löst sich nur sehr wenig in Wasser, leicht in kochendem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Dampfdichte 4,28 (berechnet 4,155), ist also mit Aethylensulfür polymer.

Das bei der Zersetzung nach obiger Formel gleichzeitig entstehende Sulfocarbonylbromür, $C_2S_2Br_2$, zerlegte sich mit dem Wasser der Luft sogleich in 2.HBr und Schwefelwasserstoff, was aus dem Kohlenstoff wird, sagt der Verf. nicht. Waren die Materialien nicht wasserfrei, so bildete sich schon im Kolben sogleich etwas Aethylenoxysulfocarbonat:

$$C_8H_8S_4 + 2.C_2S_2Br_2 + 4\dot{H} = 4.HBr + 2\left[\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_4\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right] \text{ (s. oben).}$$

Ausser auf die oben genannte Art erhält man das Diäthylensulfür noch auf zwei andere Arten, nämlich 1) durch Zersetzung des Aethylenmercaptans oder dessen Quecksilbersalz mit Aethylenbromür, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Hg_2\end{matrix}\right\}S_4 + C_4H_4Br_2 = C_8H_8S_4 + 2.HgBr$; 2) durch längeres Erhitzen des Aethylensulfürs ($C_4H_4S_2$) für sich bei 160° oder mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Glasrohr bei 160—170°.

Die Verschiedenheit des physikalischen und chemischen Verhaltens ist Bürge dafür, dass das Diäthylen weder mit dem Aethylensulfür, noch mit Weidenbusch's Sulfaldehyd (Acetylmercaptan) $\left.\begin{matrix}C_4H_3S_2\\H\end{matrix}\right\}$ identisch sei.

Das Diäthylensulfür krystallisirt aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure unverändert heraus. Es verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und verschiedenen Salzen, wird aber von Salzsäure, Ammoniak und weingeistiger Kalilösung nicht angegriffen. Die Verbindungen mit Salzen erhält man durch Vermischen beider Bestandtheile in alkoholischen Lösungen.

Quecksilberchloridverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + 2.HgCl$. Weisse rhombische Tafeln in Wasser fast unlöslich, in kochendem Alkohol etwas löslich. Sie entstehen aus kalten Lösungen,

giesst man warme zusammen,
+3.HgCl aus. Mit Alkalien :
metall, Quecksilberoxyd und Di

Quecksilberbromidverbindung, (
(

farblose seideglänzende Blättche
heissem Alkohol kaum löslich.

Quecksilberjodidverbindung, C_4
C_4

Flittern, aus heissem Alkohol l
Prismen. Verhalten gegen Lö
Verbindung.

Platinchloridverbindung, C_4H_4
C_4H_4

farbiges, amorphes Pulver, unlö
löslich in Alkohol.

Goldchloridverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}$

zinnoberrother in Wasser unlös
kochendem Alkohol als kryst
scheidet.

Silbernitratverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}$

flittern, die aus heissem Wasser
in klinorhombischen Prismen o
Sie schwärzen sich im Licht un
ruhig. (Weidenbusch's isom
verpufft beim Erhitzen).

Diäthylensulfobromür, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}$

in Schwefelkohlenstoff gelösten
nem Brom bereitet, ist ein citro
schlag, der sich mit Wasser
und Diäthylensulfoxyd zersetzt
mit kochendem wasserfreien Alk
Bei 70° verliert es Brom, bei 96
lichbraunen Flüssigkeit und gi
Sublimat weisser langer Prisme

Diäthylensulfochlorür. Aehnl
trocknen Chlors bereitet, ist es

r sich eben so schnell wie das Bromür zerlegt, daher
nalysirt wurde, aber wahrscheinlich aus $C_8H_8S_4Cl_4$
und mit Guthrie's Aethylendichlorosulfid (s. dies.
LXXX, 374) polymer ist.

ithylensulfojodür, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4J_4$, scheidet sich, auf analoge
e das Bromür dargestellt, in metallglänzenden klino-
schen Nadeln aus, die im durchfallenden Licht roth,
ectirten schwarz erscheinen. Sie sind luftbeständig,
ich in kochendem Alkohol, schmelzen bei 132—133°,
n aber schon unter 100° Jod. Sie scheinen ein un-
liges Hydrat zu bilden.

ithylensulfoxyd, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4O_4$, dessen Entstehung aus
hlorür und Bromür schon erwähnt ist, wird auch
Behandlung des Diäthylensulfürs mit starker Salpeter-
gewonnen. Es löst sich leicht in Wasser, schlecht
ohol und Aether, krystallisirt in langen Prismen aus
, in kleinen durchsichtigen, scharf ausgebildeten Rhom-
n aus alkoholhaltigem Wasser. Es ist geruchlos, rea-
utral schwärzt sich beim Erhitzen und giebt in Lö-
iit keinem Metallsalze einen Niederschlag, aber mit
inen gelblichen und mit Chlor einen weissen von
eifach-gechlortem Diäthylensulfoxyd, $\left.\begin{matrix}C_4(H_3Cl)\\C_4(H_3Cl)\end{matrix}\right\}S_4O_4$. Die-
sse krystallinische Pulver löst sich wenig in Alkohol,
in Wasser und schmilzt unter völliger Zersetzung.

opylensulfocarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_6H_6\end{matrix}\right\}S_4$, aus alkoholischer Lösung
opylenbromür und Natriumsulfocarbonat gewonnen,
e bräunlichgelbe widerlich riechende Flüssigkeit von
pec. Gew. bei 20° C., nur im Wasserstoffstrom de-
ir, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht
Schwache Salpetersäure verwandelt sie in eine
ige gelbe Masse (anscheinend Propylenoxysulfocarbo-
arke Salpetersäure sofort in propylenschweflige (Di-
opiol-) Säure.

opylensulfür, $C_6H_6S_2$, ist ein weisses amorphes Pulver,
s durch Erhitzen sich zersetzt, ohne Dipropylensulfür

zu bilden. Man erhält es dur
bromür mit alkoholischer Lös
natrium.

Butylensulfocarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_8H_8\end{matrix}\right\}S_4$
bräunlichgelb, von 1,26 spec. Ge
das vorige dargestellt.

Amylensulfocarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_{10}H_{10}\end{matrix}\right\}$
kelgelbbraun und von 1,073 spe

Sulfokohlensaurer Amyläther,
(Diamylsulfocarbonat)
längeres Kochen einer weingeisti
mit Natriumsulfocarbonat in ein
Kühler und nachherige Ausfällung
gelbliche, ölige, unangenehm riec
spec. Gew. und 245—248° C.
Aether, Chloroform und Benzin
unlöslich.

Sulfokohlensaurer Allyläther, (
bonat), analog wie das vorige da
ölige, widerlich riechende Flüssi
170—175° Siedepunkt und äh
nissen wie die Amylverbindung.

XXXV

Zur Kenntniss der

Durch weitere Versuche mi
Glyoxylsäure (s. dies. Journ. LX
in der Ansicht bestärkt, dass di
dehyd verhält und am besten n
rallelisiren lässt. Ihr Alkohol wi
ihre specifische Säure die Oxals
Kali das Bittermandelöl in Ben

zerfällt, so die Glyoxylsäure in Glykolsäure und Oxalsäure. Wie Wasserstoff das Bittermandelöl in Benzalkohol überführt, so verwandelt er die Glyoxylsäure in Glykolsäure. Fernere Belege finden sich in der grossen Verwandtschaft der Glyoxylsäure zu den zweifach-schwefligsauren Salzen, in den durch Ammoniak entstehenden braunen Zersetzungsproducten und in dem leichten Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 129).

Die Versuche des Verf., durch welche diese Ansichten ihre Begründung finden, sind nachstehende.

1) Verbindungen mit sauren schwefligsauren Salzen.

Saures schwefligsaures und glyoxylsaures Natron scheiden sich in kleinen undeutlichen Krystallen aus, wenn concentrirte Lösungen des Natronbisulfits mit $\frac{1}{4}$ Volum syrupsdicker Glyoxylsäure vermischt werden. Die Krystalle bilden sich nur allmählich, sind farblos, feucht, in Wasser löslich und bestehen aus $C_4HNaO_6 + NaHS_2O_6$.

Das *Kalkdoppelsalz*, $2[C_4HCaO_6 + CaHS_2O_6] + 10\dot{H}$, bildet sich, wenn glyoxylsaurer Kalk, in wenig Wasser vertheilt, mit schwefligsaurem Gas behandelt wird. Die auf dem Wasserbade etwas eingedampfte Lösung giebt im Exsiccator farblose in Wasser leicht lösliche Krystalle, die man aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuo trocknet.

Dass in diesem Salz die Glyoxylsäure noch als solche vorhanden, constatirte der Verf. durch directe Versuche, in denen der Kalk entfernt und die Säure nach Verjagen der schwefligen Säure wieder an Kalk gebunden wurde.

2) Glyoxylsaurer und milchsaurer Kalk,

$$C_4HCaO_6 + C_6H_5CaO_6 + 2\dot{H}.$$

Dieses Doppelsalz erhielt der Verf. bei einem Experiment, in welchem er aus der Milchsäure durch Oxydation die Säure $C_6H_4O_6$ darzustellen beabsichtigte. Da nämlich durch Behandlung mit Salpetersäure die Milchsäure allein stets nur Oxalsäure lieferte, so glaubte er, dass mit Alkohol vermischte Milchsäure vielleicht durch Salpetersäure wieder

stark angegriffen werden würde.
suchs war aber, dass sie gar nicl
aber in Glyoxylsäure verwandelt
Absättigung mit Kalk das Dopp
stand.

Das mehrmals umkrystallisirt
wegen seiner Schwerlöslichkeit
krystallinischen Krusten ab. Ihr
gen Kalkwasser wie glyoxylsau
Doppelsalz wirklich nach obiger
sei, prüfte der Verf. durch quant
chendem Kalkwasser, wobei au
½ At. glykolsaurer und ½ At. o
Die Synthese endlich durch Zus
gen von milchsaurem und glyo
diese Annahme in Verein mit d
welche für beiderlei Salze nahez
löst sich in 185 Th. Wasser von

3) Die Ammoniakverbindunge

Concentrirte Lösungen von
und Chlorcalcium erstarren be
einer Gallerte, die sich allmähl
Krystallen umwandelt. Diese sin
Kalk. Fügt man aber gleichzei
essigsaures Ammoniak hinzu ode
Kalk und so viel Ammoniak, d
halten wird, dann scheidet sich
niakalische Kalkverbindung als ein
schwer in Wasser, leicht in verdü
in Wasser alkalisch reagirt, mit
schlag giebt und aus $3(C_4HCaO_6$

Man erhält diese Verbindung
von glyoxylsaurem Kalk mit
50—60° allmählich zersetzt wird,
kein Wasser.

Wird die Kalkverbindung n
gebracht und weiter erhitzt, so fä
stand schön hellroth, entfärbt sic

Glyoxylsaures Silberoxyd-Ammoniak scheidet sich als weisses Pulver aus, wenn glyoxylsaures Ammoniak, welches andere Ammoniaksalze enthält, mit einem Silbersalz vermischt wird. Der aus glyoxylsaurem und salpetersaurem Ammoniak mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag besteht aus $4(C_4HAgO_6) + 3.NH_3 + 6\dot{H}$. [Mit dieser Formel stimmen jedoch die vom Verf. gegebenen analytischen Daten 5,80 p.C. N und 59,01 p.C. Ag nicht überein; denn die obige Formel verlangt 5,0 N und 52,1 Ag. D. Red.]

Glyoxylsaures Bleioxyd-Ammoniak, auf analoge Weise wie das vorige Salz dargestellt, scheidet sich als schwerer oder unlöslicher Niederschlag aus, der über Schwefelsäure getrocknet aus $7(C_4HPbO_6) + 2.NH_3 + 4\dot{H}$ besteht: gefunden 2,22 p.C. N und 59,4 p.C. Pb; berechnet 2,27 p.C. N und 58,7 Pb. [Die Berechnung stimmt nicht mit der aufgestellten Formel, denn diese verlangt 2,1 N und 55,37 Pb. D. Red.]

Das glyoxylsaure Ammoniak in Ammoniak gelöst färbt sich schon unter der Siedhitze braun und liefert, wie auch die bisher angeführten ammoniakalischen Verbindungen eine Reihe schlecht charakterisirter, darum nicht näher untersuchter Zersetzungsproducte.

4) Verhalten von Reductionsmitteln gegen Glyoxylsäure.

Jodwasserstoff wirkt bei 100° nur sehr langsam und unbedeutend auf die Glyoxylsäure ein.

Schwefelwasserstoff verwandelt den glyoxylsauren Kalk in das Kalksalz einer schwefelhaltigen Säure, welches als gummiartige Masse beim Verdampfen im luftleeren Raume hinterbleibt. Versetzt man die Lösung desselben mit mehr als dem gleichen Volum Alkohol, so scheidet sich das Salz vollständig als voluminöser Niederschlag aus. Man kann es in wenig Wasser wieder lösen und gewinnt es im Vacuo als durchsichtige glasige spröde Masse wieder. Uebergiesst man diese mit Wasser, so wird sie zähe, fadenziehend und schwach röthlich und löst sich reichlich in Wasser auf. Die Lösung wird durch Quecksilberchlorid und Zinkacetat weiss, durch Bleizucker gelb (beim Kochen schwarz), durch Silbernitrat gelb (bei + 15° allmählich sich schwärzend),

durch Kupfervitriol schwarz, durch Salzsäure nicht, durch Ammoniak flockig weiss gefällt. Gegen Kalkwasser verhält sie sich wie glyoxylsaures Salz, Jod löst sie sofort farblos, Eisenchlorid reducirt sie und ohne Zersetzung kann sie nicht gekocht werden.

Das amorphe Kalksalz ist homogen, denn die Zusammensetzung des in unzureichender Menge wässrigen Weingeists gelösten Antheils und des nicht gelösten ist dieselbe. Dasselbe besteht aus $C_8H_2Ca_2{}^{O_{10}}_{S_2} + 6\dot{H}$, und entsteht demnach auf folgende Weise:

$$2(C_4HCaO_6 + 2\dot{H}) + 2.HS = C_8H_2Ca_2S_2O_{10} + 6\dot{H}.$$

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf concentrirte Glyoxylsäure in der Kälte liefert eine Flüssigkeit, die beim Eindampfen im Exsiccator über Kalistücken und später im Vacuo eine weisse warzige Krystallmasse, mit einer schmierigen Mutterlauge durchtränkt hinterlässt. Diese Säure wird nach dem Vorhergehenden als $C_8H_4{}^{O_{10}}_{S_2}$ angesehen werden können, aber sie giebt keine irgendwie gut gekennzeichnete analysirenswerthe Verbindung.

Wird Zink mit Glyoxylsäurelösung längere Zeit hindurch auf dem Wasserbade digerirt, so enthält schliesslich die kaum noch saure Flüssigkeit keine Glyoxylsäure mehr, sondern statt dessen Glykolsäure. Dabei findet eine kaum nennenswerthe Gasentwickelung statt. Der Uebergang der Glyoxylsäure in Glykolsäure kann auf zweifache Weise stattfinden: entweder durch blosse Addition von 2 Atomen Wasserstoff oder durch Aufnahme von 2 At. Wasser, wobei 2 At. Glyoxylsäure in 1 At. Glykolsäure und 1 At. Oxalsäure zerfallen. Mit Bezugnahme auf die Einwirkung des Zinks bei diesem Processe lassen sich also folgende Formeln aufstellen:

entweder $3.C_4H_2O_6 + Zn_4 = 2.C_4H_3ZnO_6 + C_4Zn_2O_8$ . . (A)

oder $2.C_4H_2O_6 + 2\dot{H} + 3Zn = C_4H_3ZnO_6 + C_4Zn_2O_8 + 3H$ . . . . (B)

Ginge der Process nach der letzten Formel vor sich, so müsste nicht nur eine merkliche Wasserstoffentwickelung eintreten, sondern auch aus einer gewissen Quantität Gly-

ure eine weit grössere Menge Oxalsäure entstehen
ı ersteren Fall. Der Verf. hat durch Versuche fest-
lt, dass die entwickelte Gasmenge nicht einmal $\frac{1}{13}$ von
urch die Rechnung geforderten war, und dass das Gas
ıur aus atmosphärischer Luft bestand, dass ferner die
ıdete Oxalsäure zu der Glykolsäure im Aequivalenten-
ältniss von 1 : 10,3 und 1 : 7,5 stand. Demnach findet
Umwandlung der Glyoxylsäure in Glykolsäure lediglich
h der Formel (A) statt.

XXXVIII.
Ueber einen dem Amylalkohol isomeren Körper.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LV, p. 370.)

Durch Berthelot's Versuche ist bekannt, dass sich
as ölbildende Gas und seine Homologen mit Chlor-, Brom-
nd Jodwasserstoffsäure verbinden. Als ich neuerdings
ie Verbindung der letzteren mit Amylen dargestellt hatte,
onnte ich dieselbe mit dem aus Amylalkohol dargestellten
myljodür vergleichen und fand dabei, dass beide Verbin-
ungen nicht identisch, sondern isomer sind, wie folgende
hatsachen zeigen werden.

1) Das Amyljodür ist eine ziemlich beständige bei 146°
iedende Verbindung, die mit Silberoxyd und Wasser bei
ewöhnlicher Temperatur keine Reaction zeigt, in verschlos-
enem Gefäss auf 100° damit erhitzt aber Jod, Amylalkohol
nd eine kleine Menge Amyläther giebt.

Das Jodwasserstoffamylen geht bei etwa 130° über, ist
icht so beständig wie das Amyljodür und kann nicht de-
tillirt werden, ohne dass Färbung eintritt und zu Ende
ämpfe von Jod und sogar von Jodwasserstoff entweichen.

Zwei Theile dieser Verbindung, welche bei 128° und 130° destillirten, gaben:

	128°.	130°.	Berechnet.
C	30,4	30,4	30,3
H	5,7	5,7	5,6
J	—	—	64,1
			100,00

Feuchtes Silberoxyd zersetzt das Jodwasserstoffamylen augenblicklich unter Wärmeentwickelung und Bildung von Jodsilber: Diese Einwirkung geht schon bei 0° vor sich und mit einem sorgfältig von überschüssigem Jod gereinigten Product. Es entsteht dabei eine gewisse Menge Amylen, das Hauptproduct ist aber ein organisches Hydrat, welches als isomer mit dem Amylalkohol angesehen werden muss. Um diesen Körper zu isoliren, schlägt man folgendes Verfahren ein:

Nach Zersetzung von 35 Gr. Jodwasserstoffamylen durch überschüssiges feuchtes Silberoxyd erhitzt man im Oelbad, wobei Wasser und eine leichtere darin unlösliche Flüssigkeit überdestillirt. Man trennt die obenaufschwimmende Flüssigkeit, trocknet und destillirt sie. Sie beginnt bei 40—50° zu sieden, dabei destillirt eine kleine Menge Amylen, der grösste Theil der Flüssigkeit geht aber zwischen 90—110° über, darüber steigt das Thermometer rasch, und zwischen 130 und 150° destilliren nur einige Tropfen.

Der zwischen 90 und 110° übergegangene Theil wurde für sich destillirt, der Siedepunkt näherte sich 105°. Es wurde der zwischen 100 und 108° destillirte Theil analysirt, dann dieser abermals destillirt und das zwischen 105 und 108° Uebergegangene zur Analyse verwendet. Diese Producte enthielten kein Jod und gaben:

	100—108°.	104—108°.	105—108°.	110°.		
C	69,0	68,3	68,6	69,6	C_5	68,2
H	13,8	13,8	14,0	—	H_{12}	13,6
O	—	—	—	—	O	28,2
						100,0

Diese Analysen zeigen, dass die zwischen 100—108° übergegangene Flüssigkeit noch eine Spur Amylen enthielt, dass der zwischen 104 und 108° destillirte Theil rein war und der bei 110° siedende eine an Kohlenstoff reichere

:rbindung enthielt. Das bei 130—150 Destillirende ent-
:lt C = 74,5, H = 14,2.

Die bei 105—108° siedende Flüssigkeit riecht durch-
ngend, ätherisch, ganz anders als Amylalkohol und hat
0° das spec. Gew. 0,829.

1,5 Grm. wurden vorsichtig und unter Abkühlung bis
mit 1½—2 Vol. Schwefelsäure gemengt. Das Gemisch,
; durchgeschüttelt, war nicht vollständig durchsichtig
d nach einer Stunde hatte sich daraus eine dicke Schicht
er klaren Flüssigkeit abgeschieden, deren Menge sich
:h bis zum anderen Tag vermehrte, so dass die Schicht
t die Hälfte des Volumens der ursprünglichen Flüssig-
.t ausmachte.

Dieser Körper war ein Kohlenwasserstoff (Di- und Tri-
ylen) entstanden durch Schwefelsäure aus dem Hydrat
$H_{12}O$ und enthielt:

	200°.	Berechnet.
C	85,6	85,7
H	14,6	14,3

Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit gab nach Sätti-
ng mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen wohl viel
ickstand aber keinen amylschwefelsauren Baryt.

Als andererseits 1,5 Grm. reiner Amylalkohol ebenso
handelt wurden, erhielt man eine schöne Krystallisation
n amylschwefelsaurem Baryt.

2) Bringt man Amyljodür mit einer äquivalenten Menge
n in Aether vertheiltem essigsauren Silberoxyd zusammen,
findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung
tt, wohl aber beim Erhitzen in verschlossenem Gefäss auf
0°. Bei der Destillation geht anfangs Aether über, dann
igsaures Amyloxyd fast in berechneter Menge. Der
ngeruch dieses Aethers ist sehr stark und charakteristisch.

Wenn man Jodwasserstoffamylen ebenso mit essigsau-
n Silber zusammenbringt und bis 0° abkühlt, so tritt
genblicklich unter Bildung von Jodsilber Reaction ein.
i der Destillation geht anfangs Aether und Amylen, dann

Essigsäure über, endlich steigt das Thermometer bis 130°. Die über 100° destillirende Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron geschüttelt, decantirt und wieder destillirt. Zwischen 120 und 130° konnte nur wenig gesammelt werden, es hatte beinahe die Zusammensetzung des essigsauren Amyloxyds, war aber nicht identisch damit, denn es roch ganz anders.

3) Bromwasserstoff verbindet sich mit dem Amylen zu Bromwasserstoffamylen, das isomer aber nicht, wie Berthelot meint, identisch mit Bromamylen ist. Es siedet bei 110°. Das bei 108—113° Uebergegangene hatte folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.
C	39,8	39,7
H	7,6	7,3

Feuchtes Silberoxyd giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffamylen, Bromsilber, etwas Amylen und ein Hydrat, das mit dem aus der Jodwasserstoffverbindung erhaltenen identisch zu sein scheint.

4) Diese Untersuchungen scheinen ein Beweis zu sein für die Isomerie des Amyljodürs und Bromürs, und der Verbindungen der Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure mit Amylen einerseits, sowie des Amylalkohols und des Hydrats, welches durch Wasser und Silberoxyd aus dem Jodwasserstoffamylen entsteht. Diese schon bei gewöhnlicher Temperatur so energische Wirkung beweist, dass die Jodwasserstoffsäure nur schwach mit dem Amylen verbunden ist. Man kann annehmen, dass in diesem Jodür und in dem Hydrat, welches ihm entspricht, und welches man *Amylenhydrat* nennen kann, das Amylen seinen zweiatomischen Charakter beibehält. Es wird angenommen, dass es sich so beim Amylenbromür verhalte, und aus meinen Versuchen geht hervor, dass das Bromwasserstoffamylen eine ähnliche Constitution besitzt. HBr zeigt sich in der That äquivalent BrBr. Diese Beziehungen der Isomerie kann man durch folgende rationelle Formeln veranschaulichen:

$(C_5H_{11})'H$ Amylhydrür.	$(C_5H_{10})''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$ Amylenbromür.
$(C_5H_{11})'Br$ Amylbromür.	$(C_5H_{10})''\left\{\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right.$ Amylenbromwasserstoff.
$(C_5H_{11})HO$ Amylalkohol, Amylhydrat.	$(C_5H_{10})''\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.O.$ Amylenhydrat.

Die zweite Reihe der Körper scheint in bestimmten ›ziehungen zum Amylglykol zu stehen:

$\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$ Amylglykol.	$(C_5H_{10})''\left\{\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right.O.$ Bromwasserstoff-Amylglykol.	$(C_5H_{10})''\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.O.$ Amylglykolhydrin oder Amylenhydrat.

Schliesslich erwähne ich noch, dass durch Verbindung ›r Wasserstoffsäuren mit dem Caproylen, Oenanthylen, Ca- ›ylen den obigen Verbindungen homologe entstehen und an wahrscheinlich mit diesen dem Amylenhydrat homologe ›ydrate wird erhalten können. Auch ist durch meine Ver- ›che die Existenz einer Reihe mit den gewöhnlichen Al- ›holen isomerer Hydrate nachgewiesen, und ich glaube, ›ss in dem untersten Gliede beide Reihen in eine zusam- ›enlaufen, denn ich habe z. B. gefunden, dass das aus ›opylen und Jodwasserstoff entstehende Propyljodür bei ›0 siedet, also ganz wie das kürzlich von Friedel er- ›ltene Propyljodür. Ersteres reagirt bei gewöhnlicher ›emperatur nicht auf feuchtes Silberoxyd, ähnlich wie Jod- ›sserstoffamylen und kann in einen Alkohol umgewandelt ›rden, welcher ein in trockner Luft efflorescirendes pro- ›lschwefelsaures Salz liefert, das ganz das Ansehen hat ›e das aus gewöhnlichem Propylalkohol bereitete. Weitere ›rsuche werden darüber mit Bestimmtheit entscheiden.

X

Ueber die Hydrate
namentlich ü

A

(Compt. r

Wenn man Amylenh
hitzt, so zersetzt es sich
Es absorbirt Jodwas
sich erhitzt. Erhält man
peratur, so scheidet sie si
ist reines bei 130° sieder
tere ist eine gesättigte w
säure.

Leitet man Chlorwa
Amylenhydrat, so bildet
treten von Wasser Chlor
dieselbe Zusammensetzun
ungefähr 10° tiefer als le
Auch Brom reagirt
Tropfen desselben bringt
sehr niederer Temperatur
letzteren, so erhält man
aber in gewöhnlicher Wä
Reaction des Broms auf
Bromamylen zerlegt. Ich
des ausgeschiedenen Wa
im Amylenhydrat enthalte
Veranlassung zur Bildun
wasserstoff.

Chlor reagirt ähnlich
abgesehen von gechlorte
Temperatur sieden und
Chloramylen und seinen

siedendes Chlorwasserstoffamylen. Letzteres entsteht durch eine secundäre Reaction von gebildeter Chlorwasserstoffsäure auf einen Ueberschuss von Amylenhydrat.

Erhitzt man während langer Zeit Amylenhydrat mit Essigsäure im Wasserbade, so wird Amylen frei und es entsteht eine sehr kleine Menge eines bei 125° siedenden Products, das nahezu wie Amylenacetat zusammengesetzt ist.

Natrium zersetzt das Amylenhydrat unter Wasserstoffentwickelung; bei Auflösung von 1 Aeq. des Metalls in Amylenhydrat erhält man eine farblose Masse, halb durchsichtig, schmelzbar und von der Zusammensetzung des Amylennatrons, $\text{Є}_5H_{11}NaΘ = \text{Є}_5H_{10}, NaHΘ$. Mit Jodwasserstoffamylen behandelt gab dieser Körper Amylen, Amylenhydrat und Jodnatrium:

$$\text{Є}_5H_{10}, NaHΘ + \text{Є}_5H_{10}, HJ = \text{Є}_5H_{10} + \text{Є}_5H_{10}, H_2Θ + NaJ.$$

Wasser scheidet aus der Natronverbindung aufs Neue bei 104° siedendes Amylenhydrat aus.

Wasserstoffamylen mit Natrium behandelt zersetzt sich vollständig in Jod, welches Jodnatrium giebt, in Amylen und in freien Wasserstoff. Es entsteht keine Spur eines in höherer Temperatur siedenden Carbürs. Bekanntlich giebt Amyljodür unter diesen Umständen bei 158° siedendes Amyl.

Beim Eintragen von Jodwasserstoffamylen in alkoholische Kalilösung tritt Erhitzung und Abscheidung von Jodkalium ein; beim Destilliren geht viel Amylen über. Ebenso wirkt Ammoniak, es bildet sich Jodammonium und Amylen, gleichzeitig aber entsteht eine gewisse Menge einer ammoniakalischen Base, welche identisch oder vielleicht isomer mit Amylamin ist.

Man sieht, dass bei allen Reactionen, welchen ich das Hydrat oder das Jodwasserstoffamylen unterworfen habe, Amylen abgeschieden wird. Es ist diess eine charakteristische Eigenschaft dieser Verbindungen, durch welche sie sich gut von ihren Isomeren, dem Amylalkohol und Amyljodür unterscheiden. Während die Gruppe Amyl, Є_5H_{11}, welche im freien Zustande nicht existirt, leicht aus einer Verbindung in eine andere übertragen wird, tritt die Gruppe Amylen in dem Hydrat und der Jodwasserstoffverbindung

so zu sagen bei dem geringsten Anstoss in Freiheit. Es scheint dass dieselbe nur in sehr schwacher Vereinigung mit dem Wasser oder der Jodwasserstoffsäure ist und dieser Umstand gestattet uns die isomeren Beziehungen zwischen dem Amylalkohol und dem Amylenhydrat, und deren resp. Derivaten zu erklären.

Das Amylen ist ein nicht gesättigter Kohlenwasserstoff, es verbindet sich mit Jodwasserstoff, um zur Sättigung zu gelangen. Dass die so gebildete Verbindung nicht identisch sondern isomer mit Amyljodür ist, kann daher rühren, dass das Jod in dem Molekül der Jodwasserstoffverbindung einen gewissen Platz einnimmt, während es im Amyljodür einen anderen Platz hat, dass es ferner in dem ersteren die Sättigung eines gewissen Atomes Kohlenstoff, im zweiten die Sättigung eines anderen Atomes Kohlenstoff vervollständigt.

Es kann aber auch sein, dass Jod und Wasserstoff bei Verbindung mit Amylen nicht eine Lücke ausfüllen, indem sie sich mit dem einen oder anderen durch Wasserstoff nicht vollständig gesättigten Kohlenstoffatom verbinden, sondern sich in irgend einer Art durch die Resultirenden ihrer Affinitäten als Ganzes mit dem ganzen Molekül Amylen verbinden. Diese letztere Hypothese stimmt besser mit den Thatsachen überein als die erstere; sie giebt in der That Rechenschaft von der Leichtigkeit, mit welcher sich das Amylen bei den verschiedensten Reactionen wieder aus der Jodwasserstoffverbindung oder dem Hydrat ausscheidet. Das Ganze dieser Reactionen sowie die Bildung der besprochenen Verbindung wird ausgedrückt durch die Namen Jodwasserstoffamylen, Amylen und Amylenhydrat und durch die Formeln:

$$C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right., \qquad C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.O, \qquad C_5H_{10}, H_2O.$$

Die Wahl anderer Namen und anderer rationeller Formeln würde uns von den Thatsachen entfernen und auf nicht zu rechtfertigende Hypothesen führen.

Wie dem auch sei, die hier besprochene Isomerie macht sicht nicht nur in Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften geltend. Man weiss, dass der inactive Amylalkohol Pasteur's von dem gewöhnlichen sich nur durch sein

otationsvermögen und einen um 2° verschiedenen Siede-
ınkt unterscheidet, die chemischen Eigenschaften beider
ıbstanzen sind dieselben.

Solche Isomerien, welche sich nur in den physikalischen
igenschaften geltend machen, verdienen kaum diesen Namen,
ıd man muss sie in allen Fällen von den Isomerien unter-
heiden, welche auf Verschiedenheiten in chemischen Eigen-
haften beruhen. Ich glaube gezeigt zu haben, dass diese
erschiedenheiten bei den in Rede stehenden Körpern sehr
ıfgreifende sind.

Endlich ist das Amylenhydrat nicht der einzige Körper
iner Art. Durch Verbindung von Hexylen mit Jodwasser-
off erhielt ich die Verbindung C_6H_{12},HJ, welche in Ge-
nwart von Wasser und Silberoxyd einen Theil des Car-
ırs regenerirt, aber auch eine gewisse Menge bei 130°
edendes Hexylenhydrat, C_6H_{12},H_2O, liefert. Ich habe das
exylen durch eine neue Reaction dargestellt, die ich näch-
ens mittheilen werde. Andererseits habe ich gezeigt, dass
ch das von Wanklyn und Erlenmeyer aus Mannit er-
ugte Hexylen ebenfalls mit Jodwasserstoff verbindet; es
heint mir aber ein höher siedendes Product als mit meinem
exylen zu bilden.

Das Octylen (Caprylen Bouis') verbindet sich auch
it Jodwasserstoff, die entstehende Verbindung giebt aber
t Wasser und Silberoxyd hauptsächlich den Kohlenwasser-
off und nur Spuren eines sauerstoffhaltigen Körpers.

Aus Voranstehendem ergiebt sich, dass das Amylen-
rdrat in gewisser Art die experimentelle Bestätigung der
ieorie ist, durch welche Dumas früher die Constitution
r Alkohole erklärte, eine Theorie, welche sich jedoch
cht auf die Alkohole, sondern nur auf deren Isomere an-
enden lässt. Dem Amylenhydrat wird man vielleicht den
exylalkohol Wanklyn und Erlenmeyer's anreihen
üssen, sowie den Alkohol, welchen de Luynes aus dem
ırzlich beschriebenen Jodür wird erhalten können. Diese
erbindungen werden sich den lange bekannten Hydraten
s Terpentinöls an die Seite stellen.



Ueber die

B

(Compt. rer

Es giebt zwei allgeme
lenwasserstoffen zu bilden
Sauerstoff mit den Carbür
die Elemente des Wassers
der ersten Methode habe
durch den intermediären
$C_2H_4O_2$, übergeführt. Di
Pelouze und Cahours
sowie die Schorlemer'
kohlen haben den Beweis
ganze Reihen der Homolog

Die Hydratation der
vorherige Vereinigung mit
stoffsäuren bewirken. Au
wöhnlichen und den Propyl
mich darauf, nachgewiesen
herer Ordnung wie das öl
die Eigenschaft haben, sich
zu können. Williams
diese Reaction allgemein,
den Gases, welche in der
wenden lässt.

Verschiedene Thatsacl
die von den Carbüren C_{2n}
tisch sind mit den Oxyd
$C_{2n}H_{2n+2}$ gebildet werden
der Gährung entstehenden
Beziehung folgendes:

Die Identität des dur
alkohols mit dem durch G

nicht zweifelhaft zu sein; alle physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Körper und ihrer Aether, sowie die Krystallform ihrer äthylschwefelsauren Barytsalze sind absolut identisch.

Die zwei Propylalkohole dagegen unterscheiden sich durch Geruch, Löslichkeit in Wasser, Siedepunkt (der künstl. Propylalkohol siedet 12—15° tiefer als der durch Gährung entstandene) und wahrscheinlich auch durch die Eigenschaften der Buttersäureäther und anderer Aether.

Aehnliche Verschiedenheiten finden sich bei den Amylalkoholen. Bei Angabe der synthetischen Bildung der Amylchlorwasserstoff- und Amylbromwasserstoffverbindungen hatte ich vorher gesehen, dass der daraus abstammende Amylalkohol nicht identisch sein würde mit dem Amylalkohol der Gährung (vergl. Berthelot: Chim. organ. t. II, p. 754). Und in der That hat Würtz, der dieses Hydrat zuerst erhielt, einen Unterschied in seinem Geruch, seinem Siedepunkt und dem seiner Verbindungen (er liegt 15—20° tiefer), sowie in seiner grösseren Fähigkeit, Wasser abzugeben etc. beobachtet. Die Verschiedenheiten sind solche, dass man sich fragen könnte, ob dieses Hydrat wirklich die Eigenschaften eines Alkohols besitzt. Um diese Frage aufzuklären, habe ich folgende Versuche unternommen.

Ich habe anfänglich versucht, das Amylenhydrat mittelst Sohwefelsäure zu bereiten, habe aber nur sehr wenig Ausbeute erhalten. Fast die ganze Menge des Carbürs bildet entweder polymere Verbindungen oder eine complexe und beständige Säure, ähnlich der Isäthionsäure. Ich wendete daher Wasserstoffsäuren an, indem ich namentlich die Einwirkung der Chlorwasserstoffverbindung auf Alkalisalze benutzte, um die störenden Einflüsse von Jod und Silber zu umgehen. So entsteht die Verbindung $C_{10}H_{10},HCl$, wenn man Amylen in der Kälte löst in seinem vierfachen Volumen absoluten mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols. Man lässt 24 Stunden stehen, verdünnt mit Wasser und destillirt die obenschwimmende Schicht. Die Verbindung siedet bei 85° (beträchtlich tiefer als ich früher angab) und riecht ähnlich der holländischen Flüssigkeit. Ich liess auf diesen Körper einwirken: 1) wässrige Kalilösung,

2) benzoësaures und essigsaures Natron. Die Zersetzunge gehen langsam vor sich und erfordern eine Temperatur vo 120—150° während 24—100 Stunden.

1) Kali lieferte als Hauptproduct Amylen und Amylen hydrat als Nebenproduct.

2) Trocknes benzoësaures Natron gab auch Amyle als Hauptproduct, jedoch auch Amylenbenzoësäureäthe in beträchtlicher Menge. Dieser Aether regenerirt Amylen hydrat.

Essigsaures Natron gab ähnliche Resultate und noc mehr Amylen.

Benzoësaures Natron unter Zusatz von Alkohol ga Amylen, Aethyläther, ein wenig Amylenhydrat, $C_{10}H_{12}O_2$ Benzoësäureäthyläther etc.

Um den Werth dieser Resultate festzustellen, mus man dieselben Versuche mit dem durch Gährung erhaltene Amylchlorwasserstoffäther anstellen.

Aus den Versuchen Balard's weiss man, dass de selbe durch Kalihydrat in Amylen übergeht. Benzoësaure Natron gab eine kleine Menge Amylen und viel gewöhn lichen Benzoësäureamyläther. Essigsaures Natron gab eben falls ein wenig Amylen und Essigsäureamyläther, der fähi ist, den Gährungsalkohol wieder zu regeneriren, und endlic gab benzoësaures Natron und Alkohol ein wenig Amyle Aethyläther und Benzoësäureäthyl- und Amyläther etc.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das küns liche Amylenhydrat ebenso mit den Sauerstoffsäuren un den Wasserstoffsäuren Aether bildet wie der durch Gährun entstehende Amylalkohol. Die mit Wasserstoffsäuren gebil deten Aether beider Alkohole erleiden dieselben Zersetzun gen; sie liefern mit einem Sauerstoffsalz beide Amylen un einen dem Salze entsprechenden Aether, nur herrscht da Amylen bei Anwendung des künstlichen Alkohols vo während es aus dem Gährungsalkohol in viel geringere Menge entsteht. Diess ist aber nur eine Verschiedenhei in den Reactionen, nicht in der chemischen Function.

Um diese Resultate zu vervollständigen, musste noch der aus dem Carbür $C_{10}H_{12}$ erzeugte Alkohol untersucht werden. Der Siedepunkt des Chlorwasserstoffamyläthers

$C_{10}H_{11}Cl$, von Pelouze und Cahours aus diesen Carbüren dargestellt, beweist dass er isomer, nicht identisch mit dem Derivat von $C_{10}H_{10}$ ist; er nähert sich im Gegentheil mehr dem aus Gährungsalkohol stammenden Aether. (Man weiss durch Pasteur, dass der Gährungsalkohol selbst ein Gemenge zweier isomerer Körper ist, von denen der eine Rotationsvermögen besitzt).

Durch Cahours' Güte war es mir möglich, die homologe Verbindung $C_{12}H_{13}Cl$ (Chlorwasserstoffcaproyläther), abstammend von $C_{12}H_{14}$, untersuchen zu können. Diese giebt mit essigsaurem Natron erhitzt Caproylen, $C_{12}H_{12}$, in merklicher Menge, vorherrschend aber Essigsäurecaproyläther, dessen Geruch an Birnen und Steinöl erinnert. Dieser Chlorwasserstoffäther nähert sich daher dem aus Gährungsalkohol entstehenden Amyläther.

Es scheint aus diesen Thatsachen hervorzugehen, dass die aus den verschiedenen Carbüren entstehenden Alkohole nicht identisch sind, obwohl sie dieselbe Zusammensetzung und dieselbe chemische Function besitzen. Hier wie in einer grossen Anzahl von anderen Fällen behalten die Körper gleicher Zusamensetzung, aber durch verschiedene Reactionen entstanden, bestimmte Unterschiede, die ihnen gewissermaassen das Siegel ihres Ursprungs aufprägen, und um so deutlicher ausgesprochen sind, einer je höheren Ordnung das Molekül angehört. Wir bemerken übrigens, dass man leicht von einem von dem Carbür $C_{2n}H_{2n}$ derivirenden Alkohol in den isomeren vom Carbür $C_{2n}H_{2n+2}$ abstammenden übergehen kann und umgekehrt. In der That liefern beide Alkohole durch Wasserentziehung dasselbe Carbür $C_{2n}H_{2n}$. Dieses aber kann mit Brom verbunden werden, $C_{2n}H_{2n}Br_2$, und giebt durch Ersetzung des Broms durch Wasserstoff das Carbür $C_{2n}H_{2n+2}$. Man geht also nach Belieben von einem Carbür zum anderen und folglich von einem Alkohol in seinen isomeren über.



X
Ueber das A

V

Ad.

(Compt. rend.

Die in vorstehender Al
suche Berthelot's zur Lö
lenhydrat in der That die
besitzt, veranlassen mich zu

Berthelot hat unter
Chlorwasserstoffamyl auf be
tron studirt und dabei als I
nebst einer Substanz, die e
er sagt ferner, dass essigsa
liefere, nur herrsche dabei A

In meiner ersten Abhan
(s. vorstehende Abhandlung
ähnlichen Versuch (Erhitzen
essigsaurem Silberoxyd) der
Ich sagte, die erhaltene Fl
sammensetzung des essigsa
Analysen gaben:

C	64,8	65,(
H	11,0	11,(

Dieselben lassen übrige
sammensetzung des erhalten
mehr gethan: ich habe die
und das in geringer Menge 1
Es gab C = 66,0, H = 12,
wegen dieser Abweichung g
anführen zu dürfen.

Ferner bemerke ich, da
nur durch Doppelzersetzung

sondern auch durch directes Erhitzen des Amylenhydrats mit Essigsäure erhalten habe.

Meine Versuche lassen daher keinen Zweifel darüber, dass das Amylenhydrat mit den zusammengesetzten Aethern analoge Verbindungen bilden kann, und ich suche vergebens in Berthelot's Mittheilung nach etwas Neuem in dieser Beziehung. Er hat das Chlorwasserstoffamylen durch die Jodverbindung, und das essigsaure Silber durch essigsaures und benzoësaures Natron ersetzt und hat festgestellt, wie ich bereits vor ihm zeigte, dass bei dieser Reaction Amylen in beträchtlichen Mengen frei wird.

Ich stimme mit Berthelot übrigens überein, wenn er die Unterschiede hervorhebt, die zwischen dem Amylalkohol und dem Amylenhydrat existiren und die man so ausdrücken kann: während erstere Verbindung und ihre Derivate nur durch verhältnissmässig kräftige Reactionen in Amylen übergehen, wie die Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol (Balard) oder des trocknen Silberoxyds auf Jodamyl (Würtz) zeigt, wird aus dem Amylenhydrat und dem Amyljodür durch die verschiedensten Reactionen und gleichsam durch einen geringen Anstoss das Amylen frei. Berthelot denkt ohne Zweifel wie ich, dass die Fälle von Isomerie, die ich zwischen den Verbindungen um die es sich handelt, beobachtet habe, ganz andrer Art sind als die von Pasteur zwischen dem activen und inactiven Amylalkohol entdeckten. Was ich aber aufrecht erhalte, ist, dass Berthelot nicht den fraglichen Fall von Isomerie *vorausgesehen* hat, d. h. die Verschiedenheiten in den chemischen Eigenschaften, die ich zuerst zwischen dem Amylalkohol und dem Amylenhydrat beobachtet habe. Nachdem er bewiesen hat, dass die Kohlenwasserstoffe $Є_{2n}H_{2n}$ die auffallende Eigenschaft besitzen, sich mit den Wasserstoffsäuren verbinden zu können, beschrieb er unter den Namen *Chlorwasserstoff-Amyläther* (Siedepunkt 100°) und *Bromwasserstoff-Amyläther* (Siedepunkt 120—125°) die Producte der Verbindung des Amylens mit der Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure. Er hält diese Verbindungen für identisch mit dem Chlorwasserstoffamyläther oder Chloramyl und dem Bromwasserstoff-Amyläther oder Bromamyl, indem er jedes-



synthetische Bildung des Kohlenwasser
sen Gegenstand geführt wurde, zeigte
Berthelot Bromwasserstoffamyläther
110⁰ siedend, isomer und nicht identisc
ist und dass das durch Silberoxyd und
Hydrat nicht inactiver Amylalkohol ist
thelot's Voraussicht sein musste, so
ein neuer Körper, der einem neuen
welcher, obwohl er in gewisser Hins
Alkohols spielt, sich doch vollständig
chen Alkoholen unterscheidet.

In Bezng auf vorstehende Notiz b
(Compt. rend. t. LVI, p. 844):

Es handelt sich nicht darum eine
welche von Würtz selbst sehr gut n
ist, sondern um die Vergleichung der
chlorwasserstoffäthers vom Amylen mit
wasserstoffäthers vom Gährungsalkohol
und diess war neu, dass letzterer A
Reactionen, wie sie essigsaures oder
ausüben, Amylen liefern kann, gerade

ctur seiner Zersetzungsproducte verschieden ist; der Unterhied liegt nur in ihrer relativen Menge; 2) dass das Amynhydrat ebensogut ein Alkohol ist, wie der durch Gährung zeugte Amylalkohol. Diese letztere Ansicht ist sehr verhieden von der welche Würtz indirect in seiner ersten tiz ausgesprochen hat, indem er dem Hydrat und seinen rivaten die Namen Alkohol und Aether verweigerte und er direct am Ende seiner zweiten Notiz doch aussprach, lem er sagte das Amylenhydrat und seine Analogen seien ne Alkohole sondern Isomere davon. Diess scheint mir ade das Gegentheil von dem zu sein was sich aus mei Untersuchungen ergiebt.

XLII.
Ueber die inactiven Camphersäuren.

I. Chautard hat vor einigen Jahren die Eigenschaften es Camphers aus Matricaria beschrieben, der in seinen ysikalischen und chemischen Eigenschaften identisch mit n japanischen Campher ist, nur mit dem Unterschiede, ss er genau so stark nach Links wie der gewöhnliche mpher nach Rechts dreht. Wenn man gleiche Gewichte ider Campherarten zusammenmischt, so erhält man einen llkommen inactiven Campher, den der Verf. *Racemcamer* (*camphre racemique!*) nennt. Er zeigte ferner, dass wohl der linksdrehende Campher als der Racemcampher rch Behandlung mit Salpetersäure eine eigene Campherıre liefern, welche dieselbe Zusammensetzung und dieselben genschaften besitzt wie die gewöhnliche rechte Campherıre. Alle diese verschiedenen Säuren unterscheiden sich r durch ihre optischen und krystallographischen Eigenaften von einander gerade so wie die verschiedenen insäuren.

Jede dieser zwei neuen Reihen umfasst also 3 Glieder: rechten, den linken und den Racemcampher oder ch Compensation inactiv gewordenen. Nunmehr hat der

Verf. (Compt. rend. t. LVI. p. 698) das vierte Glied dieser Reihe gefunden, d. h. den durch Constitution inactiven Campher, sowie die Para- oder Racemocamphersäure.

Die durch Compensation entstehende inactive Camphersäure, die *Para-* oder *Racemocamphersäure* entsteht durch Oxydation des Racemcamphers mittelst Salpetersäure oder durch Zusammenbringen gleicher Gewichte der rechten und der linken Camphersäure. Wenn man concentrirte alkoholische Lösungen dieser beiden letzten Säuren zusammenmischt, so entsteht augenblicklich ein weisser Niederschlag, während sich die Temperatur beträchtlich erhöht: in einem Versuch stieg sie um mehr als 30°.

Die Paracamphersäure ist weniger löslich als die zwei Säuren aus denen sie entsteht; es lösen sich in Alkohol 33 p.C., in Aether 28 p.C., in Wasser nur 1 p.C., in Chloroform ist sie noch schwerer löslich. Abgesehen von diesen Verschiedenheiten in der Löslichkeit und ihrer völligen Inactivität gegen polarisirtes Licht zeigt sie aber grosse Aehnlichkeit mit den beiden activen Säuren, sie hat z. B. dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Sättigungsvermögen. In Krystallen ist sie schwieriger zu erhalten, dieselben sind schiefe rhombische Prismen und zeigen keine Spur von Hemiëdrie.

Ihre Alkalisalze sind sehr löslich in Wasser und nicht krystallisirbar. Das Barytsalz bildet kleine prismatische Nadeln und löst sich in 10 Th. Wasser.

Bei längerem Kochen von 10 Th. Paracamphersäure, 20 Th. absol. Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure erhält man einen Rückstand, der mit Wasser verdünnt ein öliges Product abscheidet, das wieder Paracamphersäure ist. Diese sehr klebrige Flüssigkeit hat einen besondern Geruch, ist schwerer als Wasser und zersetzt sich durch Wärme in Paracamphersäureäther und wasserfreie Paracamphersäure. Letztere löst sich in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten wasserfrei daraus ab, während der Aether aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasser gefällt werden kann.

Die wasserfreie Paracamphersäure krystallisirt aus Chloroform in kleinen Nadeln. Es lösen sich davon in Chloro-

rm 25 p.C., in Aether 4 p.C. und in Alkohol 1½ p.C. Sie .t dieselbe Zusammensetzung und Krystallform wie die chte und linke Camphersäure.

Der Paracamphersäureäther ist ein farbloses, stark rieendes Oel, siedet zwischen 270 und 275⁰ und hat das ec. Gew. 1,03 bei 15⁰.

Kocht man diesen Aether mit concentrirter Kalilösung wird Alkohol regenerirt und es entsteht die *durch Constitution ıctive Säure*, die verschieden von der ist, welche man zur ırstellung des Aethers angewendet hatte. Diese neue iure ist pulvrig, nicht krystallisirbar und fast völlig unlös:h in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sie giebt mit :n Alkalien nicht krystallisirbare Salze, mit Ammoniak ne sehr lösliche Verbindung die sich beim Concentriren ɜr Lösung zersetzt. Die Säure ist schmelzbar und unter Vasserverlust sublimirbar, wobei sich aber ein Theil der äure zersetzt. Ihr Rotationsvermögen ist gleich null, wie ch an einer Lösung in Chloroform bei 500 Mm. Röhreninge zeigte.

Für die Zusammensetzung dieser Säure fand der Verf.:

	I.	II.
Kohlenstoff	59,7	58,9
Wasserstoff	8,6	8,1

Der Verf. hat endlich auch den Campher aus Lavendel ırgestellt und gefunden dass derselbe inactiv ist; da er :i Behandlung mit Salpetersäure eine Camphersäure giebt, e ganz identisch mit der nach obigem Verfahren erhaltevn ist, so glaubt der Verfasser dass derselbe ebenfalls aus nem rechts- und einem linksdrehenden Campher zusamengesetzt ist.

XLIII.
Notizen.

1) Krystallisirter Bitterstoff des Hopfens.

Dr. J. C. Lermer (Polytechn. Journ. Bd. 169, p. 54.) ist es gelungen nach folgender von ihm sehr umständlich beschriebenen Methode den Bitterstoff des Hopfens krystallinisch darzustellen. Frischer Hopfen wird mit Aether extrahirt, der Aetherauszug im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Alkohol von 90 p.C. behandelt, wobei viel Myricin zurückbleibt. Der weingeistige Auszug wird abermals abdestillirt und von Neuem in Aether aufgenommen, sodann die ätherische Lösung mit starker Kalilauge anhaltend geschüttelt bis beim Behandeln mit frischer Kali oder Natronlauge diese keine tiefgelbe Farbe mehr annimmt. Die abgeschiedene ätherische Lösung wird nun mit reinem Wasser geschüttelt, wobei das Hopfenbitter vorzugsweise in die untere wässrige Schichte tritt. Diese wird mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt. Der entstehende krystallinische blaue Niederschlag enthält das Hopfenbitter an Kupferoxyd verbunden. Er wird mit Aether abgewaschen, sodann in Aether gelöst und die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die ätherische Lösung des Bitterstoffs wird im Kohlensäurestrom abgedunstet, aus dem syrupartigen Rückstande krystallisirt der Bitterstoff. Um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien werden sie mit Nitrobenzol gewaschen, welches die Mutterlauge löst und die Krystalle weiss zurücklässt. Man befreit sie auf Gypsplatten von der anhängenden Flüssigkeit. Die Krystalle erhalten sich nicht lange unverändert, in 12 Stunden vergilben sie und nehmen eine weiche Consistenz an. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man grosse glänzende spröde rhrombische Prismen, in Wasser unlöslich geschmacklos. Der bittre Geschmack zeigt sich aber wenn man sie in Alkohol löst und die Lösung mit Wasser verdünnt. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Terpentinöl ist der Bitterstoff leichtlöslich. Die ätherische Lösung reagirt sauer,

daher der Verf. den Namen *Hopfenbittersäure* dafür vorschlägt.

Der Verf. giebt dem Körper zufolge der Analyse des Kupfersalzes die Formel $C_{32}H_{25}O_7$ welche 7,99 Wasserstoff verlangt, während er 7,10—7,48 fand. Der Verf. sucht den Grund der Differenz in der durch den heissen Sauerstoffstrom aus dem 15 Centimeter langen Calciumrohr bewirkten „geringen Entführung von Wasserdunst", „ein Umstand, welchem in der Deduction derartiger Bestimmungen nicht immer gehörig Rechnung getragen wird."

---

2) Bereitung von Anilin.

Nach Dr. A. Kremer (Polyt. Journ. B. 169, p. 377) wird Nitrobenzol durch Erwärmen mit Wasser und Zinkstaub *ohne Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis*, in Anilin umgewandelt nach der Gleichung

$$C_{12}H_5NO_4 + 6Zn + 2.HO = 6.ZnO + C_{12}H_7N.$$

Zinkstaub ist das Product welches bei der Darstellung des Zinkes zuerst übergeht, und enthält 80—95 p.C. feinzertheiltes Zink und ausserdem Zinkoxyd. Als Apparat dient eine Retorte, die mit einem aufwärts und einem abwärts gerichteten Kühler verbunden ist. An dem Rohr, welches die Retorte mit dem aufwärts gerichteten Kühler verbindet befindet sich ein kleines abwärts gerichtetes mit einem Hahn verschliessbares Probirrohr, um die zurückfliessenden Producte von Zeit zu Zeit untersuchen zu können. In die Retorte bringt man 2—2½ Theile Zinkstaub, 5 Theile Wasser, und zuletzt 1 Theil Nitrobenzol und erwärmt gelinde. Es beginnt eine lebhafte Einwirkung, die alsbald nachlässt. Später verstärkt man das Feuer, so oft die Masse stark siedet. Wenn das erhaltene Product sich in verdünnter Salzsäure vollständig löst, ist die Umwandlung beendigt. Die Destillationsproducte werden dann in den abwärts gerichteten Kühler geleitet. Von 100 Th. englischem Nitrobenzol wurden 63—65 Th. Anilin erhalten, reiner als es bis jetzt im Handel vorkam. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen reducirt das Nitrobenzol langsamer als Zinkstaub.

... krystallinischen ...
Aether extrahirt, d
hat und der Rü
behandelt, wob 13
stige Auszug ... ure 1,30
in Aether a ... 5,24
starker Ka ... nt demnach zu entha
mit frisc ... schwefelsaures Eisenoxyd (Fe_2O
.d
Farbe r ... salpetersaures Eisenoxyd (Fe_2O_3.
wird r ... er
bitte

Die ... Um die Beize darzustellen, wendet
er es Verfahren an:
3 krystallisirter Eisenvitriol wurde
Salzsäure von 1.11 spec. Gew. übergoss
wärmt und so lange Salpetersäure von
Flüssigkeit zugesetzt, bis die Entwickl
aufhörte, worauf die Flüssigkeit zur e
eingedampft und filtrirt wurde.

---

4) Bereitung von Stick

Nach de Luna erhitzt man zur
Stickgas in einer Retorte gleiche Ge
chromsaures Kali und Salmiak. Das

XLIV.

Passivität der Metalle.

säure dafür von
alyso des
erstoff
len

zu zeigen, dass
Metallen sogenannte
gte, nicht nur eine falsche
ngen, sondern häufig auch eine
zu dem überflüssigen und Nichts
elf der Aufstellung activer und passi-
eranlassung gegeben und dass man jedes-
ese Ausdrücke angewendet wurden, sicher sein
ne Erscheinung missverstanden worden ist oder
e Erklärung derselben schuldig bleiben will.
ist diese Bezeichnung ganz inconsequent an-
rden. Man findet es in der Ordnung, das z. B.
r concentrirter Schwefelsäure übergossen, we-
kein Wasserstoffgas entwickelt, dass dagegen
Säure das Gas reichlich von sich giebt, weil
Erscheinung selbst richtig erkannte und sagte:
rte Säure hält das letzte Atom Wasser so fest
ss die Verwandtschaft des Zinks zum Sauer-
überboten wird, und andernseits ist das resul-
ct, der Zinkvitriol, in conc. Schwefelsäure

sst man kohlensauren Baryt mit concentrirter
, so erfolgt keine Entwicklung von Kohlen-
rdünnung mit Wasser entweicht das Gas, weil
etersaure Baryt sich lösen kann.
m Sprachgebrauch, den man für andere Er-
beliebt, konnte man auch hier sagen: das Was-
ersten Fall das Zink oder die Schwefelsäure
teren Fall die Salpetersäure u. s. w.
le weiter unten zeigen, dass nun bei Berührung
it Salpetersäure dieselben Erscheinungen sich

3) Eisen

Stolba (Polyt. Journ. B. 1(
Namen „salpetersaures Eiseno
Menge vorkommende Eisenb
durch Güte und Billigkeit (1
zeichnet. Sie soll in einer sc
sein. Die Eisenbeize ist eine
sigkeit von 1,557 spec. Gew.;
einer gelben Salzmasse, welch
zerfliesst. Der Verf. fand dari

Eisenoxyd
Schwefelsä
Salpetersäı
Chlor

Die Beize scheint demnac

neutrales schwefelsaures Eise
Eisenchlorid
basisch salpetersaures Eisenoı
Wasser

Um die Beize darzustellei
des Verfahren an:

3 krystallisirter Eisenvitr
Salzsäure von 1,11 spec. Gew
wärmt und so lange Salpeters
Flüssigkeit zugesetzt, bis die
aufhörte, worauf die Flüssigk
eingedampft und filtrirt wurde

---

4) Bereitung

Nach de Luna erhitzt m
Stickgas in einer Retorte glei
chromsaures Kali und Salmiak
vitriollösung gewaschen. Im I
und Chromoxyd.

XLIV.

Ieber die sogenannte Passivität der Metalle.

Von

W. Heldt.

Es ist der Zweck dieser Abhandlung, zu zeigen, dass
ı den Fällen, in welchen man einigen Metallen sogenannte
ctive oder passive Zustände beilegte, nicht nur eine falsche
nterpretation der Beobachtungen, sondern häufig auch eine
ıcorrecte Beobachtung zu dem überflüssigen und Nichts
rklärenden Nothbehelf der Aufstellung activer und passi-
er Zustände Veranlassung gegeben und dass man jedes-
ıal, wenn diese Ausdrücke angewendet wurden, sicher sein
ann, dass eine Erscheinung missverstanden worden ist oder
ass man eine Erklärung derselben schuldig bleiben will.

Zunächst ist diese Bezeichnung ganz inconsequent an-
ewendet worden. Man findet es in der Ordnung, das z. B.
inк, mit sehr concentrirter Schwefelsäure übergossen, we-
ig oder gar kein Wasserstoffgas entwickelt, dass dagegen
ie verdünnte Säure das Gas reichlich von sich giebt, weil
ıan eben die Erscheinung selbst richtig erkannte und sagte:
ie concentrirte Säure hält das letzte Atom Wasser so fest
ebunden, dass die Verwandtschaft des Zinks zum Sauer-
toff dadurch überboten wird, und andernseits ist das resul-
irende Product, der Zinkvitriol, in conc. Schwefelsäure
chwerlöslich.

Uebergiesst man kohlensauren Baryt mit concentrirter
alpetersäure, so erfolgt keine Entwicklung von Kohlen-
äure, bei Verdünnung mit Wasser entweicht das Gas, weil
etzt der salpetersaure Baryt sich lösen kann.

Nach dem Sprachgebrauch, den man für andere Er-
cheinungen beliebt, konnte man auch hier sagen: das Was-
er macht im ersten Fall das Zink oder die Schwefelsäure
ctiv, im letzteren Fall die Salpetersäure u. s. w.

Ich werde weiter unten zeigen, dass nun bei Berührung
on Eisen mit Salpetersäure dieselben Erscheinungen sich

zeigen, wie hier beim Zink
salpetersaure Eisenoxyd ist i
tersäure unlöslich. Diese ei
erkannt und dafür eine Ki
Eisens aufgestellt. — Wenn
Verwandtschaftsäusserung ge
sive Zustände beobachten, in
renden Körper in Zustände
chen die Bedingungen zur A
füllt man aber die Bedingun
schaftsprocesse sofort vor si
Baryt (s. oben) sich nicht li
Bedingung, unter welcher di
ren Baryt zerlegen kann, da
Baryts grösser ist wie die d
Wird ein Stück Schwe
bracht, so erfolgt keine Einw
Körper passiv nennen. Erhi
folgt die Verbindung d. h. d
— Bei jeder Verbindung wü
gen sich anführen lassen, ab
rung dieser Worte nichts ge
lung und richtigen Erkennt
welchen sich zwei Körper ch
gemeine Bezeichnung einer
als ganz überflüssig fort, we
festgestellten Ursachen und
wandtschaftsäusserungen mit
In dem Folgenden sind
delt, die angeblich in passi
sollen und es sind darin die
ren Ursachen zurückgeführt.

1) .

Wird ein Stanniolblättch
spec. Gew. getaucht, so wird
rend bei Zusatz von Wasser
kung stattfindet.
Die concentrirte Säure h

gebunden, dass dasselbe nur durch starke Verwandtschaften abgeschieden werden kann. (Selbst Salpetersäure von 1,42 erhitzt sich noch mit mehr Wasser). — Die Affinität der Salpetersäure zum Wasser übertrifft die prädisponirende Verwandtschaft des Zinns zum Sauerstoff, daher vermag letzteres die concentrirte Säure nicht zu zersetzen. Erst dadurch, dass man die *chemische Masse* des Zinns *vergrössert*, kann die Verwandtschaft der Salpetersäure zum Wasser überwunden werden.

Befeuchtet man nämlich *fein zertheiltes Zinn* mit Salpetersäure von 1,54, so erfolgt sogleich eine heftige Einwirkung. Wird ferner ein Stanniolblättchen in Säure von 1,54 getaucht und gleich herausgezogen, so fängt in einigen Secunden die Oxydation von einem Punkt an und verbreitet sich von dort auf die mit einer dünnen Schicht benetzten Theile. In diesem Fall ist nämlich die Masse des Zinns, d. h. die Oberfläche, gross im Verhältniss zu der geringen Menge Säure, welche an der Oberfläche haftet, während im obigen Versuch, wo das Stanniolblättchen unter der Säure lag, die Masse des Zinns im Verhältniss zu der darüber stehenden Säure nur gering war, und deshalb die Säure nicht zu zersetzen vermochte. (Es ist nicht etwa die Feuchtigkeit der Luft, welche hierbei mitwirkt, da die Erscheinung unter einer Glocke, deren Luft mit Chlorcalcium getrocknet ist, ebenfalls stattfindet).

Gmelin sagt: „aber zusammengekrumpeltes Stanniol, mit sehr wenig Salpetersäure benetzt, wird nicht angegriffen.“ Hier ist nämlich die angreifende Oberfläche des Zinns wiederum sehr klein. Rollt man die Masse auseinander und glättet sie ein wenig, so geht die Oxydation wieder vor sich, wenn die Masse mit der Salpetersäure von 1,54 benetzt wird.

In diesem Falle überwindet also die *chemische Masse* des Zinns den Widerstand, welcher die Elemente der starken Salpetersäure der Affinität des Metalls zum Sauerstoff der Säure entgegensetzen.

Die Affinität des Zinns zum Sauerstoff der Salpetersäure ist grösser als die des Eisens, denn *gepulvertes Eisen* (*f. pulveratum*) vermag die Salpetersäure von 1,54 nicht

mehr zu zersetzen, wohl aber noch Säure von 1,40, worin ein *Eisenstab* nicht mehr angegriffen wird.

Zinn und Platin.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Zinns sowohl, als der später zu besprechenden Metalle zum Platin, welche alle in dieser Beziehung die gleichen Erscheinungen zeigen.

Während die starke Salpetersäure in Gefässen von Platin sofort jede Wirkung auf die Metalle einbüsst, hindert die Berührung mit Platin in der verdünnten Säure die Einwirkung nicht.

Wird gewöhnliche Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. in ein Platingefäss gegossen und das Zinnstäbchen von aussen so eingeführt, dass dasselbe vor dem Eintauchen mit dem Platin in Berührung stand, so wird die Oxydation nicht im Mindesten gestört, weil das entwickelte Gas das Zinnoxyd von der Oberfläche des Metalls *fern hält* und ablöst, so dass die Berührung zwischen Metall und Säure nie gehemmt ist.

Salpetersäure von 1,47 mit Platin und blankem Zinn zusammengebracht, ist dagegen sofort wirkungslos. Zieht man das blanke Stäbchen heraus, so bemerkt man mit blossem Auge schon, dass der eingetaucht gewesene Theil mit einem weissen dicht anliegenden Ueberzug bekleidet ist, der unter der Lupe noch deutlicher als Zinnoxyd erkannt wird, und einen dichten Ueberzug über den eingetauchten Theil bildet. Wasser und verdünnte Säure lösen den Ueberzug nicht auf und muss derselbe durch Abschaben entfernt werden. Das so gereinigte Zinn unterscheidet sich in seinen Eigenschaften in Nichts von dem gewöhnlichen Metall. Hierbei wird keine Spur von Gas entwickelt.

Bei einem Versuche gelang es, den Ueberzug schon durch Wasser zu entfernen. Ich vermuthe, dass sich hier salpetersaures Zinnoxyd gebildet hatte, welches bekanntlich in concentrirter Säure unlöslich, in Wasser dagegen löslich ist.

Diese Erscheinungen werden beim Kupfer und Eisen noch näher besprochen werden.

2) Blei.

Es wird angegeben, dass Blei in concentrirter Salpeter- ure passiv gemacht wird. — Es tritt nun hier derselbe ll ein, wie wenn kohlensaurer Baryt mit concentrirter lpetersäure behandelt wird. Das salpetersaure Bleioxyd in concentrirter Säure unlöslich, weshalb eine Auflösung sselben durch concentrirte Salpetersäure gefällt wird. Wird s Metall von der anhängenden Säure durch Waschen mit asser befreit, so hat dasselbe keine einzige seiner frühe- n Eigenschaften eingebüsst.

Aus demselben Grunde wird Silber von concentrirter ure nicht angegriffen, weil salpetersaures Silber in der- lben unlöslich ist. Das abgewaschene Metall verhält sich e gewöhnliches Silber.

Durch Zusatz von Alkohol kann man selbst die Auf- sung des Zinks, dessen salpetersaures Salz leichter löslich , in der Säure sehr verlangsamen.

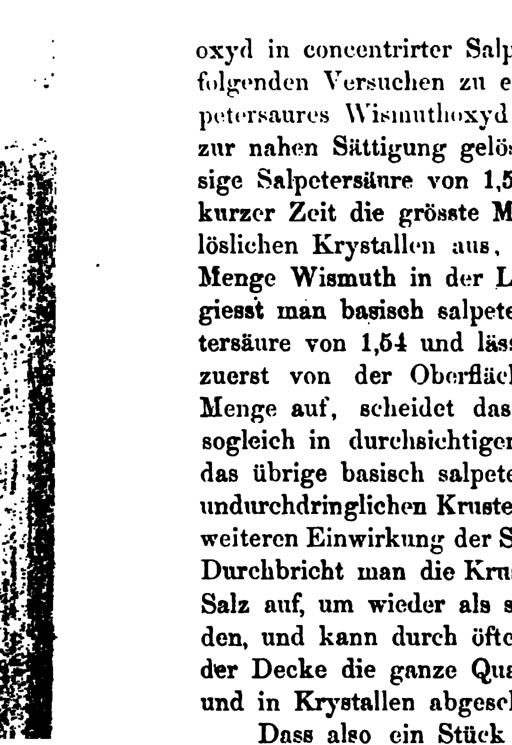
3) Wismuth.

Auch das Wismuth soll nach Andrews in Salpeter- ure von 1,54 passiv werden.

Hier müssen zuvor einige Bemerkungen vorausgeschickt erden:

Zunächst ist zu berücksichtigen, dass die sehr concen- rte Säure — (welche frei von salpetriger Säure ist, die kanntlich sehr leicht Sauerstoff abgiebt) — mit grosser nergie das zu ihrer Existenz erforderliche Wasser, dessen iantität man auf keine Weise mehr verkleinern kann, fest- lt, dass es also für jedes Metall, welches nicht eine emi- nte Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, stets, auch enn das resultirende Product löslich sein sollte, seine hwierigkeiten hat, die Säure ohne Mithülfe von Wärme zersetzen. Die Zersetzung der Säure kann indessen er- ichtert werden, wenn die chemische Masse des Metalls rgrössert wird, wenn also, wie beim Zinn angeführt, fein rtheiltes Metallpulver angewendet wird, oder wenn man innblech mit einer sehr dünnen Schicht Säure bestreicht,

Dasselbe ist nun auch beim Wismuth der Fall. Dieses



oxyd in concentrirter Salpetersäure *schwer*
folgenden Versuchen zu entnehmen ist.
petersaures Wismuthoxyd in verdünnter
zur nahen Sättigung gelöst und die Lösu
sige Salpetersäure von 1,54 getropft, so sc
kurzer Zeit die grösste Menge des gelöst
löslichen Krystallen aus, während nur e
Menge Wismuth in der Lösung nachweisl
giesst man basisch salpetersaures Wismut
tersäure von 1,54 und lässt ruhig stehen,
zuerst von der Oberfläche des Bodens
Menge auf, scheidet das gelöste salpete
sogleich in durchsichtigen Krystallen wi
das übrige basisch salpetersaure Wismuth
undurchdringlichen Kruste bedecken und
weiteren Einwirkung der Säure selbst nach
Durchbricht man die Kruste öfter, so löst
Salz auf, um wieder als schwerlöslich ab
den, und kann durch öftere Wiederholun
der Decke die ganze Quantität des basis
und in Krystallen abgeschieden werden.

Dass also ein Stück Wismuth in de
sich weniger rasch löst, als in verdünnter

das Metall dieselbe leichter zersetzt, indem die Masse des Metalls im Verhältniss zu der an der Oberfläche damit in Berührung kommenden Säure grösser ist und weil das Product, das salpetersaure Oxyd, in der verdünnten Säure leicht löslich ist. — Säure von 1,40 spec. Gew. löst schon so schnell das Metall wie die gewöhnliche Salpetersäure. Die Säure von dieser Stärke kann aber auch noch zuweilen z. B. beim Schütteln des Metalls etwas salpetersaures Salz an der Oberfläche absetzen und zeitweise die Auflösung hemmen. In diesem Fall braucht man die Oberfläche nur mit etwas angesäuertem Wasser abzuspülen.

Der schwarze Ueberzug, den das Wismuth öfter in Säure von 1,40 beim Schütteln des Metalls oder bei Berührung mit einem Glasstab, abscheidet, ist weiter nichts als abgeschiedene, nicht oxydirte *Kohle*, die auch bei Berührung mit Platin zuweilen sich zeigt.

Nach Noad soll Berührung des Wimuths mit Platin die rasche Auflösung des Wismuths hemmen und das Metall sich auch nach der Trennung vom Platin nur langsam lösen. — Diese Angaben sind unrichtig.

Ich erhielt in Säure von 1,25 bis 1,39 stets starke Gasentwicklung bei Berührung mit Platin, gerade so wie wenn das Platin nicht zugegen gewesen wäre. — Bei grösserer Concentration von 1,45—1,54 dagegen hemmt die Berührung mit Platin die weitere Lösung fast augenblicklich, indem durch galvanische Einwirkung eine Haut von salpetersaurem Wismuthoxyd über den ganzen eingetauchten Theil sich ausbreitet und denselben vor jedem weiteren Angriff der concentrirten Säure schützt. Wird das Metall hierbei nicht durch Abscheidung von Kohle, wie es öfters geschieht, geschwärzt, so kann man diese Haut durch die Lupe sehr genau erkennen. Legt man das Metall in verdünnte Salpetersäure, und spült mit Wasser ab, so ist die Haut verschwunden und das Metall löst sich nun wieder auch in der stärksten Säure, wiewohl hier langsam. Berührung mit Platin erzeugt wieder die in der concentrirten Säure unlösliche Haut von salpetersaurem Oxyd, welches abgewaschen werden kann, und dann erhält man wieder das ursprüngliche Metall, mit welchem alle diese Versuche beliebig oft

wiederholt werden können. I
eine eigenthümliche Anziehun
die Berührung mit Platin übe
des Metalls ausgebreitet wird,
petersauren Wismuths durchsic
erhöht den Glanz des unter i
ken Metalls, wenn nicht die
Kohle gleichzeitig eintritt.

In der verdünnteren Säu
Berührung keine Wirkung äu
im Moment ihrer Bildung aufl
entwicklung an der Oberfläch
selben entgegenwirkt. Kupfe
Berührung verhalten sich ger
und concentrirte Salpetersäure

4) Ku

Andrews giebt an, dass
1,54 sogleich passiv wird, wäh
1,47 zuerst heftig angegriffen

Salpetersaures Kupferoxy
ter Salpetersäure leicht löslic
säure dagegen unlöslich, wes
in stark concentrirte Säure g
grünen Absatz ausscheidet.

Wird nun Säure von 1,47
wird zuerst das Kupfer stark
aber, als sich mehr salpetersa
selbe als grünes Krystallpulve
geschlagen, und bildet einen s
Kupfer mit der Säure gar nic
— Werden die Krystalle mit
Säure entfernt, so bildet sich
Kupfer, welches sich wieder u
scheidet. In Säure von 1,54 s
tersaure Kupfer ganz unlöslic
darin nicht angegriffen wird.
des Kupfers, d. h. wendet ma
nes Kupfer an, so wirkt die S

as gebildete salpetersaure Kupfer bedeckt aber das Pul-
ɜr sogleich, und hemmt die fernere Wirkung. Auch auf
upferdrehspähne fand nach einer Minute heftige Einwir-
ıng statt, die aber bald aufhörte.

Diese Erscheinung ist der beim Zinn angeführten ganz
ıalog.

Rauchende Salpetersäure wirkt wegen ihres Gehaltes
ı salpetriger Säure augenblicklich auf Kupferdrehspähne,
ɔer die Einwirkung wird auch hier durch das sich abschei-
ɜnde salpetersaure Kupferoxyd bald gehemmt.

Platin, in Berührung mit Kupfer, brachte in Säure von
25 – 1,30 keine irgend bemerkbar hemmende Wirkung
ɜrvor.

Wird aber der Kupferdrath mit Platin verbunden in
äure von 1,45 bis 1,50 getaucht, so bildet sich augenblick-
:h eine *zarte grüne, schön metallisch glänzende Haut*, welche
ren Glanz *dadurch erhält, dass der blanke Kupferdrath mit
ınem Glanze durchschimmert.* Diese grüne Haut ist nun
ieder das salpetersaure Kupferoxyd, das sofort durch Was-
r abgespült werden kann. Nach dem Abspülen kann man
ɜnselben Versuch beliebig oft wiederholen, denn das
upfer verhält sich nun ganz wie das ursprünglich ange-
endete.

Dieser Versuch ist so in die Augen fallend und bewei-
:nd, dass eine Wiederholung desselben für Jeden, der einen
:hlagenden Beweis ad oculos von den hier beschriebenen
rscheinungen sehen will, empfehlenswerth erscheint.

So lange die glänzende grüne Haut von salpetersaurem
.upfer auf der Oberfläche haftet, so lange kann sich keine
pur Kupfer auflösen. In der concentrirten Säure kann
as so überzogene Kupfer Monate lang stehen. In der
ɜrdünnten Säure löst sie sich sogleich auf, und das Metall
ird heftig weiter oxydirt. Deshalb ist also die Berüh-
ıng mit Platin in der verdünnten Säure wirkungslos, wie
eim Wismuth und Eisen. (S. unten.)

5) Eise

1.

Wenn blankes Eisen in Sa
Gew. getaucht wird, so erfolgt
wie beim Zinn. Verdünnt man
Wasser, so wird das Eisen heft

Beim Zinn konnte man in
Vergrösserung der Masse des 1
tion hervorrufen. Diess ist bei
gepulvertes Eisen (*f. pulveratu*
ändert, wenn es mit Salpetersäu
Ist die Säure etwas verdünnter,
petrige Säure, so erfolgt sofort
eine heftige Einwirkung, währe
darin nicht verändert wird.

Man ersieht hieraus, dass l
die Vergrösserung der Masse
Wirkung äussert. Die Oxydati
begrenzte, und hört bald auf, i
bildet, welche in Salpetersäure
weitere Einwirkung hemmt.

Die Ursache der Erschein
man wieder passive genannt ha
fer und Wismuth darauf, dass
oxyd in concentrirter Salpetersä

Uebergiesst man die weisse
salpetersauren Eisenoxyds mit
lässt dieselben 8 Tage lang da
selben unverändert unter der S
dass dieselben Krystallwasser e
starken Säure bekanntlich so
ist in Zeit von 8 Tagen nur ei
Oberfläche gelöst. Dieses farl
Wasser übergossen, ist in ein
aufgelöst, eben so ist es in sch
leicht löslich, wird aber immer
trirter die Säure erscheint.

Dieses Salz bildet sich nu

Säure von grösserer Concentration angewendet wird, und zwar im *wasserfreien* Zustande, da die sehr concentrirte Salpetersäure grössere Verwandtschaft zum Wasser besitzt, und ihr Wasser nicht abgiebt. Wie das salpetersaure Kupfer als zarte grüne Haut, durch welche das Metall mit seinem Glanze hindurchschimmert, sich in concentrirterer Säure mit oder ohne Platin absetzt, so bildet sich hier eine zarte weisse, glänzende Haut von unlöslichem wasserfreien salpetersauren Eisenoxyd, das in Salpetersäure von 1,45 bis 1,54 nicht löslich ist, und Monate lang unter der Säure nicht aufgelöst wird.

Es fehlt also auch hier einfach das Wasser als Bedingung zur Lösung des salpetersauren Salzes und in Folge dessen als Einleitung der Auflösung und Oxydation. Wird diese Bedingung erfüllt, so geht die Oxydation heftig vor sich.

Jedes Eisen, welches in der starken Säure sich nicht löst und blank bleibt, wird sofort angegriffen, nachdem man die Säure mit Wasser abgewaschen oder das Metall in sehr verdünnte Salpetersäure nur kurze Zeit gelegt hat. Buff sagt ganz richtig: „wäscht man die Salpetersäure ab, so wird das Eisen activ.“

Wird der Ueberzug durch Abwaschen nicht entfernt, so kann das damit bedeckte Metall Tage lang an der Luft liegen, ohne dass es oxydirbar wird.

Die Haut, von glänzendem salpetersauren Eisenoxyd, durch welche das blanke Metall mit seinem Glanz hindurch schimmert, ist unter einer guten Lupe deutlich zu erkennen, nachdem man die Säure hat abtropfen lassen.

Das Metall nun, welches nach dem Abwaschen des salpetersauren Eisenoxyds von der Oberfläche erhalten wird, unterscheidet sich in Nichts von dem ursprünglichen Metall.

Nun giebt es noch eine *zweite Ursache*, durch welche das Eisen scheinbar nicht oxydirt wird. Diese zweite Form findet sehr häufig in verdünnterer Säure statt. Es entwickelt sich dann wenig oder gar kein Gas, aber das Eisen löst sich fast eben so schnell auf, als bei der Gasentwickelung. Dabei bilden sich dunkle schwarze Wolken in der

Flüssigkeit: eine Auflösung
rem *Eisenoxydul.* *Den Stickst*
man nachher als *Ammoniak* i

Häufig gehen beide Pr
lung und der zweite mit Bi
einander vor sich. Bei Gase
salz, bei der Ammoniakbildu

Die Zusammensetzung d
die Concentration der Säure
Auflösungsformen zu Wege.

Manchmal wird auch in
dation plötzlich ganz gehem
Säure von 1,25 gebracht wur
lung, die aber plötzlich aufh
mit einer schwarzen Schicht
len strich ich diese Schicht a
nun löste sich die Nadel wied
die wiederum schnell aufhört
erschien, nachdem derselbe v
die Oxydation wieder vor sic
dererscheinen des schwarzen
Umwandlungen lassen sich b

Der auf Fliesspapier abg
war abgeschiedene *Kohle*, die
gegriffen wurde. Bei stärke
Eisens gewöhnlich mit oxydi

Uebrigens hat Faraday
Stahlnadel durch den ausges
lich nicht weiter löst.

Bei der Behandlung de
Säure von 1,54 wird in der
Eisen gelöst. Auch Schwef
entdecken.

Ein Streifen blank gefei
$1^1/_2{}'$ Länge wurde wie eine S
und in rauchende Salpetersäu
als keine Einwirkung bemer

abgespült und die Spirale in gewöhnliche Salpetersäure gelegt, in welcher heftige Oxydation erfolgte.

Der Versuch wurde nun so abgeändert, dass die Säure nicht abgewaschen wurde, nachdem die Spirale 12 Stunden in der rauchenden Säure gelegen hatte, sondern es wurde nur die Spirale herausgenommen und in gewöhnliche Säure gelegt. Da nach 5 Minuten kein Aufbrausen bemerkbar war, so nahm ich die Spirale aus der Säure und nun floss eine schwarze Flüssigkeit aus den engen Windungen derselben: eine Auflösung von Stickoxyd in salpetersaurem Eisenoxydul, welche gehörig ausgespült wurde. Als nun die Spirale wieder in gewöhnliche Salpetersäure gelegt wurde entstand heftiges Aufbrausen.

Die an der Oberfläche noch haftende Salpetersäure von 1,54 hatte also im ersten Fall zwischen den engen Windungen der Spirale eine Verzögerung der Auflösung herbeigeführt und die zweite Form der Auflösung unter Bildung von Oxydulsalz und Ammoniak zur Folge gehabt.

Ich liess nun diese Spirale, mit gewöhnlicher Salpetersäure befeuchtet, einige Zeit an der Luft liegen, wodurch sich eine stark angerostete Oberfläche bildete. Als nun die mit Rost stark bedeckte Spirale in gewöhnliche Säure gebracht wurde, entstand keine Gasentwickelung. Allein nach längerer Zeit entwickelten sich plötzlich rothe Dämpfe, und in demselben Moment hatte das aufsteigende Gas die *braune Kruste* von der Oberfläche abgedrängt, und die braune Masse schwamm in der Säure herum.

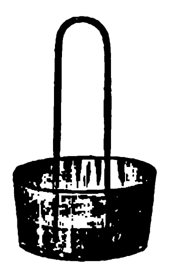
Dieser Versuch erklärt, warum leichter oxydirbare Metalle, z. B. Kupfer, welches noch in Säure von solcher Concentration, dass Eisen nicht angegriffen wird, aufbraust, durch ihre Berührung das Eisen unter der stärkeren Säure wieder oxydirbar machen können. Das Kupfer löst nämlich bei der Berührung etwas von dem Ueberzuge los, und das an der Berührungsstelle sich entwickelnde Gas drängt sich zwischen Ueberzug und Metall durch und löst den Ueberzug ab. So löst sich auch ein mit Hammerschlag dicht bedeckter Draht erst nach Abschülfern des Hammerschlags, was durch das sich entwickelnde Stickoxydgas erfolgt, auf. Der grösste Theil des Hammerschlags wird auf

diese Weise abgestossen, un
der verdünnten Säure aufge
und Eisenoxyd-Oxydul etw
säure sich auflösen.

Schönbein giebt an
Gemisch von Salpetersäure
Nun hat Mitscherlich s
bei Zusatz von Schwefelsäu
sich ohne Gasentwickelung
der zersetzten Säure in An
mit Schwefelsäure verbund
findet.

Nach Faraday zeigt
passiv, wenn dasselbe zuvor
merschlag bedeckt ist. Durc
wird der Draht wieder acti

Wie man hier überhau
kann, ist nicht einzusehen,
in der Säure schwer lösli
ist, so fehlt ja jeder Berühr
Säure. Lässt man das in I
Zeit lang in der Säure steh
abgestossen (nur zum klein
Abschülfern erfolgt die Ox
nun erst mit der Säure in
Abschaben des Ueberzugs
thut natürlich dieselben Di



Wird d
glüht, der I
zusammeng
Ende *a* zue
eingeführt
Ende *b* ein
lung bei *b*
Metall fast
von schwar

ösung von *Stickoxyd* in *salpetersaurem Eisenoxydul* aufgelöst
ud die Flüssigkeit enthält das gelöste Stickoxyd nachher
s *Ammoniak*.

Es ist also hier ein Einfluss bemerkbar, insofern die
erbindung des Eisens *b* mit dem Eisenoxydoxydul bei *a*
der Säure die zweite Form der Auflösung des Eisens
berwiegend zu Wege bringt, während die Gasentwickelung
elche übrigens bis zur Auflösung von *b* stattfindet, nur
ring ist. — So wie nun aber bei *a* der Hammerschlag
gelöst ist, fangen beide Enden an, heftig Gas zu ent-
ickeln. So verhielten sich: weiche Eisenstäbe, starker
raht, Stricknadeln und Claviersaiten ganz auf diese Weise.

Dasselbe findet statt, wenn man 2 Drähte, von welchen
ner geglüht worden, ausserhalb der Säure verbindet und
nn den geglühten zuerst eintaucht.

Nimmt man concentrirtere Säure, so wird auch die
veite Form der Auflösung unter *Ammoniak-* und *Oxydul-
ldung* aufgehoben, und es löst sich das Ende *b* nicht auf.
ie Berührung des Eisens mit dem Eisenoxyd wirkt hier
ın wie die Berührung mit Platin, d. h. es erzeugt sich
ıf dem ungeglühten Draht ein Ueberzug von *wasserfreiem
lpetersauren Eisenoxyd*. Wird dieser Ueberzug abgewaschen,
verhält sich das Ende *b* ganz wie unverändertes Eisen.

Dass Eisen mit Eisenoxyd eine Kette giebt, ist übri-
ens eine längst gekannte Thatsache, und giebt schon
ecquerel folgendes Schema, in welchem jedes Metall zu
em vorangehenden *positiv* ist:

In concentrirter Salpetersäure.	*In verdünnter Salpetersäure.*
Oxydirtes Eisen.	Silber.
Silber.	Kupfer.
Quecksilber.	*Oxydirtes Eisen.*
Blei.	*Eisen.*
Kupfer.	Blei.
Eisen.	Quecksilber.
Zink.	Zinn.
Zinn.	Zink.

Wenn nun *Eisen* mit *Pla*
wird, so wird die Lösung des
Säure sofort *aufgehoben*, währe
Wirkung des Platins bemerkb
mit Gasentwickelung so auflöst,
in Berührung stände.

Wird nun das in concentri
bleibende Metall mit verdün
angesäuertem Wasser abgewas
verändertes Eisen mit Gasent
Kupfervitriol u. s. w.

Der Fall ist hier wieder g
muth und Kupfer angeführt
durch Berührung mit Platin si
Ueberzug von salpetersaurem
das Kupfer mit seinem Glanz
zeugt sich beim Eisen durch
concentrirten Säure das farbl
von salpetersaurem Eisenoxy
glänzend und durchsichtig weis
mit seinem Glanze durchschim
Glanz des Metalls durch seine

In verdünnter Säure hilft
Nichts, weil das salpetersaure
Sauerstoff von der verdünnten
zur Bildung von Oxydsalz ab
sofort immer aufgelöst werden

Das Platin also, durch gal
Salz, welches sich augenblick
Gasentwickelung bildet, an sei
rend ohne Platin in Säure
meist Oxydulsalz neben weni
welche durch die Gasentwickel
übergeführt werden.

Daher kommt es, dass Eis
schnell gelöst wird, weil über
wird, und das gebildete Oxyds
lung in dem Ueberschuss der
es gelöst bleiben kann, währe

fort ohne Gasentwickelung die Bildung von wasserfreiem Oxydsalz auf der Oberfläche veranlassen, welches, einmal auf dem Metall abgeschieden, von der starken Säure nicht gelöst wird, die sich dagegen wie eine Mutterlauge zu den daraus abgeschiedenen Krystallen verhält.

Das Waschwasser, d. h. sehr verdünnte Salpetersäure, welche den Ueberzug aufgelöst hat, ohne das Eisen im Mindesten anzugreifen, enthält Eisenoxyd gelöst und giebt mit Ferrocyankalium eine Bläuung.

Nach dem Abwaschen ist jedes aus angeführten Gründen nicht angreifbare Eisen sofort wieder in das Metall mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder hergestellt.

Der Fall ist hier also ähnlich, wie wenn stark mit Oxyd bedecktes Zink mit Schwefelsäure behandelt wird. Es wird sich so lange kein Wasserstoff entwickeln, bis die Schwefelsäure bei gehöriger Verdünnung die Oberfläche gereinigt hat.

Ich änderte nun noch die Versuche dahin ab, dass ich blanken Eisendraht, hufeisenförmig gebogen ($\frac{1}{8}''$ Durchm.) mit dem einen Ende in rauchende Salpetersäure zuerst eintauchte, hierauf das andere Ende in ein anderes Gefäss mit verdünnter Salpetersäure brachte. Die Gasentwickelung wurde ziemlich lebhaft in der verdünnten Säure, doch sehr regelmässig, so dass es nie zum Aufbrausen kam. Das Eintauchen des einen Endes in rauchende Salpetersäure hat also nur eine geringe Einwirkung.

Wird nun der Versuch aber so angestellt, dass die rauchende Säure in ein Gefäss mit Platin gebracht wird, so erfolgt in dem Gefäss mit der verdünnten Säure (1,25) äusserst wenig Gasentwickelung, doch bilden sich fortwährend schwarze Wolken (Auflösung von Stickoxyd in salpetersaurem Eisenoxydul) und der Draht wird auf diese Weise sehr schnell gelöst. Ein stärkeres Hufeisen von Stabeisen löste sich ebenfalls mit sehr wenig Gasentwickelung in der verdünnten Säure unter gleichen Umständen.

4.

Herschel giebt an: Eisen wird passiv durch Eintauchen in Salpetersäure von 1,399 spec. Gew.., in welcher

es rothe Dämpfe entwickelt, bald aber metallglänzend wird. Zieht man es aus der Säure und lässt es mit einem Stoss hineinfallen, so wird es in einer halben Secunde passiv.

In der Säure von 1,399 kann sich nämlich, wegen der starken Concentration derselben leicht der Ueberzug von salpetersaurem Eisenoxyd bilden. Zuerst löst sich, wie die heftige Gasentwickelung zeigt, Eisenoxyd auf, die Säure kann aber davon nur eine geringe Quantität bei dieser Concentration auflösen, und die Folge davon ist, dass bald ein Zeitpunkt kommt, wo in Folge der Sättigung der Säure mit Eisenoxyd das Salz farblos auf der Oberfläche des Metalls sich absetzt und nun jede Wirkung aufhört.

Nach dem Abwaschen mit angesäuertem Wasser hat das Metall alle früheren Eigenschaften wieder angenommen.

5.

Taucht man den Draht in Salpetersäure von 1,35, welche heftig wirkt, zieht ihn nach einer Secunde heraus, taucht wieder ein, und wiederholt diess 5—6 Mal, so ist nach Schönbein der Draht passiv.

Das Herausnehmen aus der Säure begünstigt nämlich insofern das Abscheiden von dem salpetersauren Oxyd, als nur sehr wenig Säure an dem herausgenommenen Draht haften bleibt, die mithin in Folge ihrer geringen Menge nur eine äusserst kleine Quantität salpetersaures Salz in Lösung zu erhalten vermag, also dasselbe leicht auf dem Eisen abscheiden kann. Unter Umständen wird auch das Eisen nicht blank, sondern erscheint braun: in Folge der Bildung von basisch-salpetersaurem Eisenoxyd. — Tropft man eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd in concentrirte Salpetersäure, so erhält man einen ockerbraunen Niederschlag von diesem basischen Salz.

Sehr verdünnte Salpetersäure löst nun den Ueberzug wieder auf und lässt unverändertes Metall zurück.

Das stossweise Aufbrausen und die darauf folgende Unthätigkeit der Salpetersäure in Berührung mit Eisen, die bei schwächerer Concentration öfter bemerkbar sind, haben

Eisen mit *Platin* in Salpetersäure
urch dem weiteren Angriff der
Eisen, gleichgiltig, ob es
war oder nicht, den
in wenig schneller als

fällt das Kupfer aus
aus. Der durch Salpetersäure
eüberzug (s. oben) sass zu dicht
mmunication der Flüssigkeit mit dem
ar, denn der Versuch mit Graphit zeigt,
ng mit Kohle kein Hemmniss gegen die
les Kupfers abgiebt.

Bedingung zur schnelleren Präcipitirung
ung der Salzlösung in angemessener Weise,
rd die Masse des Metalls im Verhältniss
Berührung stehenden Salztheilchen ver-
nan fein zertheiltes Eisen (*ferrum pulvera-*
riollösung, so ist in kurzer Zeit die ganze
in Folge der Massenwirkung des Eisens

---

eln der Silbererze versagt das Eisen zu-
nst und schlägt kein Kupfer mehr nieder.
rührt diese Störung davon her, dass sich
z an der Oberfläche (durch Oxydation
dulsalzes entstanden) des Eisens ansetzt.
Zusatz von Salzsäure dürfte dieser Bil-

und salpetersaures Bleioxyd.

ll nach Keir das Eisen in salpetersaurem
werden. Auch diese Angabe ist falsch.
sen anhaftende Bleisalz durch Abwaschen
gt es den Kupfervitriol fast augenblicklich
das Bleisalz nicht abgewaschen, so erfolgt
etwas langsamer, denn nun bildet sich
erfläche des Metalls schwefelsaures Blei,

Als nun eine Stricknadel,
1,35 unter Gasentwickelung
schwarzer Kohle sich überzog
in Kupferlösung gebracht wurd
den keine Abscheidung von I
war der eingetauchte Theil üb

Auffallend ist die Wirkı
gegen Kupfervitriol. Reiner
Blättchen in Kupfervitriollösur
Stunden keine Veränderung l
Stricknadel in den Hammerschl
der ganze Hammerschlag und d
und die ganze Flüssigkeit ist ent
und ein Theil des aufgelöstgew
gelbes basisches Salz zu Bode
brachte dieselbe Wirkung h
Draht mit dem oxydirten Th
stellt wurde, war nach einer l
zu erkennen. Aber nach 5 S
Draht und zwar von *oben* na
Hammerschlag weniger fest a
dung des Kupfers zuerst, und
festen anliegenden Theil fort.

Ein Stahldraht, der sich fa
in Kupfersalzlösung, wurde m
zusammengewunden in Kupf
Stellen, wo beim Zusammenrol
blättert war, geschah die Verk
erst später an den festaufsitzer

Wird ein Eisendraht nur a
im Kohlenfeuer mit Hammersc
geglühte andere Ende in Kup
Kupfer getaucht, so bildete sic
schlag. — Auch Eisen, welch
bis 1,54 gebracht und gut ab
sogleich das Kupfer aus Kup
Eisen nicht abgespült worde
tirung ein wenig länger, bis
oxyd gelöst hatte. Aber in

Verkupferung da. — Wird *Eisen* mit *Platin* in Salpetersäure von 1,399 gebracht und dadurch dem weiteren Angriff der Säure entzogen, so fällte dieses Eisen, gleichgiltig, ob es mit Wasser abgewaschen worden war oder nicht, den Kupfervitriol, im ersteren Fall ein klein wenig schneller als im letzten.

Eisen mit Graphit in Berührung fällt das Kupfer aus dem Kupfervitriol vollständig aus. Der durch Salpetersäure auf Eisen erzeugte Kohleüberzug (s. oben) sass zu dicht auf, so dass die Communication der Flüssigkeit mit dem Eisen gehemmt war, denn der Versuch mit Graphit zeigt, dass die Berührung mit Kohle kein Hemmniss gegen die Niederschlagung des Kupfers abgiebt.

Als bekannte Bedingung zur schnelleren Präcipitirung gehören: Verdünnung der Salzlösung in angemessener Weise, denn dadurch wird die Masse des Metalls im Verhältniss zu den damit in Berührung stehenden Salztheilchen vermehrt. — Wirft man fein zertheiltes Eisen (*ferrum pulveratum*) in Kupfervitriollösung, so ist in kurzer Zeit die ganze Quantität Kupfer in Folge der Massenwirkung des Eisens niedergeschlagen.

Beim Behandeln der Silbererze versagt das Eisen zuweilen seinen Dienst und schlägt kein Kupfer mehr nieder. Meines Erachtens rührt diese Störung davon her, dass sich basisches Oxydsalz an der Oberfläche (durch Oxydation des gelösten Oxydulsalzes entstanden) des Eisens ansetzt. Ein angemessener Zusatz von Salzsäure dürfte dieser Bildung vorbeugen.

Eisen und salpetersaures Bleioxyd.

Wiederum soll nach Keir das Eisen in salpetersaurem Bleioxyd passiv werden. Auch diese Angabe ist falsch. Wird das dem Eisen anhaftende Bleisalz durch Abwaschen entfernt, so schlägt es den Kupfervitriol fast augenblicklich nieder. — Wird das Bleisalz nicht abgewaschen, so erfolgt der Niederschlag etwas langsamer, denn nun bildet sich erst auf der Oberfläche des Metalls schwefelsaures Blei,

welches dasselbe als weisser N
schon nach 1—2 Minuten ist d
in Salpetersäure von 1,25 wird
sofort heftig angegriffen.

Wird das Eisen nicht vorh
tersäure von grösserer Concen
eine Hemmung in der Wirkung
das an der Oberfläche des Ei
petersaure Blei in concentrirte
ist, also unlöslich auf der Oberf

Eisen und salpetersa

Nach Wetzlar fällt Eisen
nicht, wohl aber das schwefe
Angabe ist ganz unrichtig. — T
Lösung von salpetersaurem Silb
so schlägt dieselbe ein graue
Silber nieder. Ein blanker wei
ebenso, ferner Claviersaitendra
draht.

Wird das Eisen in Säure
welcher sich der Niederschlag
oxyd auf dem Metall absetzt,
salpetersaures Silber gebracht,
schlag vom metallischen Silber
eines schwarzen Pulvers.

Das Eisen wirkt um so lan
ein, je concentrirter dieselbe i
Eisens im Verhältniss zum bc
gleich mit der Quantität des
verdünnten Lösung kleiner ist.
deutlich zu erkennen, wenn
concentrirteren und verdünntere
stellt und mit Eisen behandelt.
concentrirten Lösung einige T
gesetzt haben. Vergrössert m
centration die Masse des Eisens

theilte Pulver (*ferrum pulveratum*) anwendet, so schlägt sich auch aus der concentrirten Lösung sehr schnell der grösste Theil des gelösten Silbers nieder. Die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff ist nur um ein Geringes grösser als die des Silbers, wie schon daraus ersichtlich, dass häufig, nachdem ein Theil Silber niedergeschlagen, sich dasselbe wieder auflöst und rothe Dämpfe sich entwickeln, während basisches Eisenoxydsalz sich abscheidet. — Diese Entwickelung von rothen Dämpfen erfolgt fast regelmässig, wenn man mit *ferrum pulveratum* operirt und ein grosser Theil des Silbers sich abgeschieden hat.

Stahl wirkt langsamer als Eisen in Silberlösung. — D'Arcet führt schon an, dass eine Stahlplatte, die in einem Schranke mehrere Jahre mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in Berührung stand, das aus einem Risse des Aufbewahrungsgefässes heraussickerte, nach dieser Zeit zur Hälfte ganz mit Silber überzogen war und zwar von ziemlicher Härte, ohne eine Spur Eisen zu enthalten (s. Becquerel's Elektrochemie, II, p. 278).

Nach Wetzlar soll nun das Eisen in salpetersaurer Silberlösung passiv werden. — Ich stellte Stabeisen, Stricknadeln, Eisendraht, Claviersaitendraht u. a. in so concentrirte Silberlösung, dass erst in längerer Zeit eine Einwirkung durch dieselben erfolgen konnte, nahm die Eisendrähte nach einer Stunde, wo noch keine Einwirkung stattgefunden hatte, heraus, spülte die Silberlösung ab, und alle Drähte brausten mit Salpetersäure auf und fällten Kupfervitriol eben so schnell, als wenn sie nicht unter salpetersaurer Silberlösung gestanden hätten.

Hat man zur Silberlösung Ammoniak gesetzt, so wird die Wirkung etwas verzögert und man erhält erst in einigen Tagen Dendriten von Silber, dann wird die Flüssigkeit *braun*, nachher wieder farblos unter Abscheidung von braunen Flocken von basischem Eisenoxydsalz.

Nach Wetzlar soll namentlich Passivität des Eisens in saurer Silberlösung hervortreten. — Ich machte nun eine Silberlösung stark sauer und erhielt durch die Eisendrähte sofort starke Gasentwickelung, welcher bald eine Abschei-



Oberfläche des Eisens haftet, nicht abg
da dasselbe in Salpetersäure von grö
schwerlöslich ist, in stärkerer Salpeter
der Oberfläche das Salz unlöslich ab
wodurch dann das Metall vor dem A
schützt erscheint. Ein solcher Fall m
schen Angabe wohl zu Grunde liegen.

Die Angabe von Wetzlar, dass I
her in Kali gestanden, die Silbersalze
sondern erst in einer Viertelstunde, is
erhielt fast augenblicklich, nach dem Al
den Niederschlag von regulinischem Si

Auch die Behauptung, dass Stahl
Silber passiv werde, und auch nach
Abschaben passiv bleibe, ist völlig u
dass Stahl unter Ammoniak passiv wer

Schluss-Resumé.

1. Fassen wir die im Voransteh
Erscheinungen nochmals in ihrer Tota
sich, dass eine sogenannte Passivität,

eine *Polarisation* versetzt worden. — Nur die Metalle, deren *salpetersaure Salze* in *verdünnter* Salpetersäure *löslich,* in *concentrirter* dagegen *unlöslich* sind, können diese Erscheinungen hervorbringen. Beim Zinn wird das in verdünnter wie in concentrirter Salpetersäure *unlösliche Zinnoxyd* gebildet, das nur durch *Abschaben* entfernt werden kann. — Die Ueberzüge sind beim Kupfer und Zinn (mit Platin) auch für das *unbewaffnete Auge erkennbar,* bei den übrigen erst durch die Lupe. — Durch *angesäuertes Wasser* werden dieselben leicht *aufgelöst* und das Metall in *seinem ursprünglichen Zustand hinterlassen.* Die Waschwasser enthalten nachweisbar Salpetersäure und das betreffende Metalloxyd.

So lange der Ueberzug von wasserfreiem salpetersauren Salz auf der Oberfläche haftet, so lange wird jede Communication mit der Säure gehemmt. — Das Zinnoxyd, wenn es als dichter Ueberzug das Metall überzogen, muss *abgeschabt* oder *abgefeilt* werden, weil dasselbe nicht aufgelöst werden kann.

2. Durch Berührung mit Platin wird in der concentrirteren Salpetersäure, in welcher sich sonst die Metalle bis zu einem gewissen Grade lösen würden, auf der Stelle das *wasserfreie salpetersaure Salz* niedergeschlagen, und jede Bewegung der Säure verhindert, da die Gasentwickelung augenblicklich gehemmt wird, so wie das Metall mit dem Platin in Berührung kommt. Beim Zinn bildet sich augenblicklich die weisse unlösliche Haut vom *Zinnoxyd,* auch in verdünnter Säure. — Bei den übrigen Metallen wird dagegen in der verdünnten Säure durch Platin *keine Wirkung* hervorgebracht, weil etwa sich bildendes salpetersaures Oxydsalz sofort von der verdünnten Säure *wieder gelöst* wird.

Das Berühren der Metalle mit Platin unter der Säure befördert also die Oxydation, denn das unlösliche Salz ist *im Moment wasserfrei*, ohne dass eine Spur Gas entwickelt wird, über die *Oberfläche des eingetauchten Theils verbreitet,* gebildet, und durch eine eigenthümliche Attraction wie über das Metall *übergossen worden und glänzend,* und da alle diese Salze *durchsichtig und glänzend sind,* so schimmert das Metall mit seinem Glanze durch den Ueberzug durch und wird

durch den Glanz des letzteren
erhöht. Beim Kupfer ist der *g*
darunter schimmert das *rothe Me*
zenden Oberfläche. Beim Kupf
deutlichsten mit blossem Auge
und *Wismuth* sind die Ueberzüge
erst durch die Lupe erkennbar.
sauren Eisenoxyds und salpeter
weiss, glänzend und *durchsichtig*, u
säure *sehr schwer löslich*, obglei
enthalten. Im *wasserfreien* Zust
Eisenoxyd ganz *unlöslich* in stär
diesem Zustande wird dasselbe
des Metalls abgeschieden, da di
tutionswasser, welches sie mit
bunden hält, nicht an andere K

3. *Eisenoxyd-Oxydul* (Hamn
trirter Säure mit Eisen in Ber
In verdünnter Säure dagegen
wickelung und das Metall löst s
dul auf, welches mit Stickoxyd
der Flüssigkeit bildet. Die Lö
moniak. — Durch Abwaschen
Säure erzeugten salpetersauren
tall seine früheren Eigenschafte
des Eisendrahts wird in concen
das oxydirte Ende positiv elekt

4. Die *Masse* des angewen
stimmend bei Zersetzung der S
das Metall im feinzertheilten Zu
vergrösserter Oberfläche angew
so kann es noch eine Salpetersäu
das Metall im compacten Zust
zertheiltes Wismuth zersetzt die
tiger Erhitzung, während das M
sam einwirkt. — Fein gepulver
säure von 1,49 dagegen schon *n*

Ebenso wirkt die Masse der
anderer Metalle aus ihren Lös

m gewissen Grade *verdünnt* werden müssen, wenn man schnellere Präcipitation erzielen will*). Gepulvertes ›n schlägt aus einer concentrirten Silberlösung sofort grössten Theil des Silbers nieder, während ein blanker ›nstab längere Zeit dazu braucht.

5. In *salpetersaurem Bleioxyd*, *salpetersaurem Silberoxyd salpetersaurem Quecksilberoxydul* wird Eisen niemals, wie er angegeben, in einen sogenannten passiven Zustand ɪetzt. Das abgewaschene Metall hat alle Eigenschaften metallischen Eisens.

6. *Eisenoxyd-Oxydul* (Hammerschlag), in Berührung mit ɜn schlägt aus Kupfervitriol das Kupfer in grosser Menge seiner Oberfläche nieder, während ohne Berührung mit ›n keine Wirkung erfolgt. — Auch Eisen, welches theil-ɪe durch Glühen mit Hammerschlag bedeckt worden, ägt auf seiner ganzen Oberfläche das Kupfer nieder. — das Eisen aber in concentrirter Salpetersäure gelegen, sich mit dem unlöslichen Ueberzug von salpetersaurem noxyd, überzogen, so ist dasselbe in Folge des hindern-Ueberzugs indifferent gegen Kupfervitriol; fällt den-ɜn aber wieder, nachdem der Ueberzug durch verdünnte ·e abgespült worden ist, oder auch, wenn es unter Flüssigkeit mit Zink, Kupfer oder einem anderen ɪt oxydirbaren Metall berührt wird (p. 269).

7. Wie angeführt werden die bisher besprochenen Er-inungen nur von den Metallen hervorgebracht, deren etersaure Salze in concentrirter Salpetersäure unlöslich · sehr schwer löslich sind. — Blei und Silber werden st durch Kochen der concentrirten Säure nicht gelöst. Andere Metalle kann man aber in ähnliche Zustände etzen, wenn man der Salpetersäure eine Flüssigkeit tzt, in welcher die sich bildenden salpetersauren Salze *löslich* oder *schwerlöslich* sind. So wird Zink in Salpeter-

---

) Hieraus erklärt sich, warum concentrirtes salpetersaures Ku-auf blankes Eisen getropft, dasselbe nur langsam verkupfert, ɜnd die verdünnte Lösung augenblicklich Kupfer absetzt, weil das im letzteren Fall in Beziehung auf das berührende Kupfer an ›berfläche mit *grösserer Massenwirkung* auftritt.

säure, die man mit absolutem A
angegriffen, Quecksilber aber ga
das salpetersaure Quecksilberox
lich ist.

8. Dieselbe Wirkung wird
die Metalle mit der starken Sa
Temperatur aussetzt. Zink bed
wässerter Salpetersäure bei — 20
von abgeschiedenem salpetersau
wenn die Kältemischung entfern
nun eine heftige Einwirkung der
säure mit 4 Aeq. Wasser lässt
blank, während die Säure bei 0°

9. Setzt man zur Salpeter
durch Eisen keine Gasentwick
löst sich als *Oxydul* auf, und die
Salpetersäure findet man als *Amm*

10. Scheidet sich auf der
es öfter beim Auflösen von Eisen
feinzertheilte Kohle aus, welche da
zen Ueberzug bedeckt, so hört
auf. Nach dem Abwischen de
Metall wieder in der Säure. — B
der Säure in Folge von sich aus
sehr bald auf.

11. Salpetersäure von solch
ein Metall wenig oder gar nic
werden, indem man salpetrige S
selbe hineinführt, welche beide i
abgeben können, als die Salpete
also eigentlich die Salpetersäure
sondern die Beimischungen ders
durch zugefügten Eisenvitriol abso
Einwirkung der Säure auf. So
gewöhnlicher Temperatur nicht a
salpetrige Säure in der Salpeters

12. Einzelne Manipulation
Herausnehmen des Eisens aus der
befördern, da nur wenig Säure m

die Bildung des salpetersauren Oxyds durch Antrocknen und unlösliche Abscheidung aus dem geringen Quantum der anhaftenden Säure.

13. Die Berührung des in Folge des Ueberzugs von wasserfreiem salpetersauren Eisenoxyd indifferent gewordenen Metalls unter der Salpetersäure — (oder nach dem Herausnehmen) — mit einem Draht von leicht oxydirbaren anderen Metallen, wie Kupfer, Zink (oder auch Eisen selbst), bewirkt nun wieder die Gasentwickelung durch das damit berührte Metall, indem jene Drähte den Ueberzug verletzen oder ritzen, und die Salpetersäure wieder zunächst mit einem kleinen Theil der metallischen Oberfläche in Communication gebracht wird. Das sich entwickelnde Stickoxydgas schiebt sich zwischen Metall und Ueberzug ein, indem es seinen Weg an der Oberfläche des Metalls verfolgt, und löst den Ueberzug los. — Auch ein mit Hammerschlag überzogener Draht wird allmählich aus gleichem Grunde wieder säurezersetzend und es entwickelt sich heftig Gas. Der grösste Theil des Hammerschlags wird, nach Auflösung kleinerer Mengen desselben, wodurch das Metall zuerst an einzelnen Punkten mit der Säure in Berührung kommt, durch das sich zwischen dem Metall und dem Ueberzug durchdrängende Gas abgeschülfert und schwimmt in der Säure herum, welche lange Zeit und Anwendung von Wärme braucht, um das Oxyd-Oxydul völlig auflösen zu können.

14. Die in dem Vorangehenden besprochenen Metalle zeigen sich in jeder Beziehung den kohlensauren Salzen analog, wenn diese ebenfalls mit concentrirter Salpetersäure behandelt werden: Geschmolzenes wasserfreies kohlensaures Natron und gewöhnliches kohlensaures Bleioxyd werden von der concentrirten Säure nicht angegriffen, der kohlensaure Baryt selbst nicht beim Kochen mit der Säure, weil die salpetersauren Salze dieser Base in concentrirter Salpetersäure nicht löslich sind. Kohlensaures Kali (wasserfrei) wird dagegen leicht zersetzt, weil der Salpeter in der Säure löslich ist. Dagegen wird wiederum auch das kohlensaure Kali nicht zersetzt, wenn Weingeist zur concentrirten Salpetersäure zugesetzt wird, weil der Salpeter in Alkohol

nicht löslich ist. Andererseits wird kohlensaurer Strontian und Kalk wieder leicht, auch bei Zusatz von Alkohol gelöst, weil die salpetersauren Salze dieser Basen in Alkohol leicht löslich sind u. s. w.

15. Je kleiner nun die Oberfläche d. h. also die wirkende Masse des Metalls ist, das man auf die Salpetersäure wirken lässt, desto schwieriger wird die Zersetzung der Säure gemacht (wie schon aus Umkehrung des in Nr. 4 Gesagten hervorgeht).

Hieraus ist die Beobachtung von Andrews zu erklären, dass das in eine enge Glasröhre eingeschmolzene Wismuthmetall, wenn es in derselben nach dem Erkalten durchschnitten wird, sich von Anfang an gegen Salpetersäure von 1,40 passiv verhalten soll. Allmählich bildet sich hier das salpetersaure Salz, welches sich an die Glasränder fest anlagert und keine Säure an das Metall mehr treten lässt. Wenn der Ueberzug aber mit einem Glasstab immer wieder entfernt wird, so löst sich wieder etwas Wismuthoxyd und bildet wieder an den Glasrändern den hemmenden Salzüberzug u. s. w.

16. Metallisches Platin bildet augenblicklich bei der Berührung mit Wismuth, Zinn, Eisen, Kupfer mit diesen Metallen eine Kette in der Salpetersäure und diese Metalle bilden den positiven Pol. Die Stromwirkung dieses einzigen Paares bewirkt im Moment der Berührung:

a) Beim Zinn die gleichförmige Emaillirung des Metalls mit weissem Zinnoxyd, welches über die ganze eingetauchte Oberfläche des Metalls ausgegossen wird, ohne dass sich Gas entwickelt. Der Ueberzug ist mit blossem Auge sichtbar.

b) Beim Eisen, Wismuth die Emaillirung der Metalle mit einem durchsichtigen, glänzend weissen Glase von salpetersaurem Oxydsalz, das beim Kupfer grün erscheint und wie auf der Metallfläche angegossen festsitzt. Diess geschieht ebenfalls ohne Gasentwickelung. Es bewirkt der Strom also immer die Bildung des höheren Oxyds auf der Stelle, während z. B. Eisen ohne Mitwirkung des Stromes sich als Oxydulsalz hauptsächlich löst.

In verdünnterer Salpetersäure hilft die Berührung mit Platin nichts, weil der Strom nicht stark genug ist, so viel Säure aus der Flüssigkeit am Metall zu verdichten, dass sich das Oxydsalz bildet, und zu schwach, um die Gasentwickelung zu hindern, welche, da sie längs der Oberfläche des Metalls stattfindet, verhindert, dass das Zinnoxyd sich am Metall festsetze.

Es äussert also der Strom eine eigenthümliche galvanische Anziehung der gelösten Salztheilchen sowohl wie des Zinnoxyds, und zwar eine so kräftige, dass augenblicklich ein hermetisch anliegender Ueberzug sich bildet. Beim Kupfer kann man sehr deutlich mit blossem Auge erkennen, wie dasselbe augenblicklich mit einem gleichförmigen grünen Glase übergossen wird, dessen Durchsichtigkeit gestattet, das kupferrothe Metall durchglänzen zu sehen. Bei Eisen und Wismuth erscheint ein durchsichtiger, glänzender Glasüberguss ohne Farbe, der den Glanz des Metalls noch erhöht.

17. Es lag nun nahe, zu beobachten, ob in den Fällen, wo die Berührung mit Platin (also eine einfache Kette) keine Wirkung mehr äusserte, durch Vermehrung der Stromintensität, z. B. durch die Volta'sche Säule grössere und den beschriebenen ähnliche Wirkungen zu erzielen wären. So hat denn Schönbein gefunden, dass Eisendraht als positiver Pol einer Batterie nach dem Einführen des Platindrahts am negativen Pol in die Salpetersäure von 1,35 eingetaucht, nicht im Mindetsen angegriffen wird, und später das durch die Wasserzersetzung erzeugte Sauerstoffgas frei an demselben aufsteigt. Auch noch nach 100facher Verdünnung soll diess stattfinden. Der starke Strom müsste also im letzteren Fall die ganze in der Flüssigkeit befindliche Salpetersäure an der Oberfläche des Eisens concentriren, denn anders könnte diese Wirkung nicht hervorgebracht werden. Dem widerspricht aber Buff und giebt an: Das Gas ist bei einer starken Batterie in concentrirterer Säure *Stickoxydgas*, in verdünnterer*) *Stickoxydulgas*, und das Eisen löst sich auf, bleibt aber blank. Auch Fa-

*) 30fache Verdünnung.



raday giebt an, dass da
Widersprüche lassen sich r
ist im letzteren Fall ersicht
Form der Auflösung des F
sie bei der Verbindung de
Säure (s. Nr. 3) angeführt h
ken, dass Stickoxydul, wenn
mit Sauerstoff verwechselt v

X

Ueber das chromsau
loge chromsaure V
neuen Ansicht übe
schwarzen

F. H. Storer

(Chem. News 1862, N

I. Chromsaures Ch

Wenn man zu einem
oxydsalz, z. B. Chromalaun
chlorid, einen hinlängliche
chromsauren Kali fügt, so
derschlag, während die du
die gelbrothe Farbe des zw
Das Filtrat lässt beim Verdu
ein Gemenge von zweifach-
saurem Kali oder Chlorkaliu
auch Krystalle von neutrale
stellten den Niederschlag zu
Lösung von Chromalaun mi
tralem chromsauren Kali

wurde mit kaltem Wasser gewaschen, wobei das Waschwasser immer blasser wurde, aber stets etwas gefärbt blieb, auch wenn das Auswaschen Wochen lang fortgesetzt wurde. Es ergab sich bald, dass die Farbe des Waschwassers von gelöster Chromsäure herrührte, die durch das Waschwasser dem Niederschlage entzogen wurde. Am 8ten Tage hörten die Verf. mit dem Auswaschen auf. Der Niederschlag wurde bei 50—55° getrocknet und analysirt; er wurde in sehr verdünnter Salpetersäure durch gelindes Erwärmen gelöst, das Chromoxyd auf bekannte Weise mit Ammoniak gefällt, gewaschen und gewogen, und die Chromsäure aus dem eingeengten und mit Essigsäure angesäuerten Filtrat als chromsaures Bleioxyd gefällt und gewogen. Die über dem gefällten chromsauren Bleioxyd befindliche Flüssigkeit war vollkommen farblos.

Die Resultate der Analyse waren:

CrO_3 = 16,27 p.C.
Cr_2O_3 = 46,43 p.C.
Wasser = 37,30 p.C. (durch Differenz).

Um die Wirkung zu studiren, welche das Waschen auf den Niederschlag ausübt, stellten die Verf. in der angegebenen Weise eine beträchtliche Quantität des fraglichen braunen Niederschlages dar. (Es wurden zur Darstellung concentrirte Lösungen genommen). Der Niederschlag wurde rasch mit kaltem Wasser gewaschen, bis die mechanisch adhärirenden Salze des Filtrats entfernt zu sein schienen. Während dieses kurzen Auswaschens erlitt die Substanz keine Veränderung in der Farbe oder einer anderen äusserlichen Eigenschaft. Ein Theil wurde nun vom Filter genommen und lufttrocken der Analyse unterworfen (Analyse a); der Rest wurde 6 Stunden mit kaltem Wasser gewaschen und ein Theil lufttrocken analysirt (Analyse b). Den schliesslichen Rest (etwa 2 Theelöffel voll) wuschen die Verf. mit 5 Liter Wasser, worauf die bei 100° getrocknete Substanz analysirt wurde (Analyse c).

Analysen.

In 100 Th.:	a.	b.	c.
Cr_2O_3	39,69	45,26	65,17
CrO_3	22,42	15,12	8,87
HO (durch Differenz)	38,89	39,62	25,96

Es ist wahrscheinlich, dass
gesetztes Waschen alle Chron
Zusammensetzung der unter a
sehr annähernd die Zusamme
Niederschlages angeben, weil
nur wenig von der gebunden
kann.

Die Substanz a ist wah
Chromoxyd von der Formel C
Säure durch Auswaschen entfe

Zur Kenntniss der Rea
Cr_2O_3, CrO_3 geben die Verf. Fol
einer concentrirten Chromalaur
chen von neutralem chromsaur
den Niederschlag; umgekehrt i
Niederschlag wird erst bleiben
lich grossen Ueberschusses von
genaue quantitative Experimen
dass 5 Aequivalente chromsaure
Chromalaun gefügt werden mü
zu bewirken.

$5.(KO,CrO_3) + KO,SO_3,Cr_2($
$+ 2.(KO,2.CrO_3)$

Für irgend ein anderes no
eine ähnliche Formel die Reac

$Cr_2Cl_3 + 5.(KO,CrO_3) = 3.(K$
$+ Cr_2O_3,$

Oder

$Cr_2O_3 3.SO_3 + 5.(KO,C$
$2.(KO,2.CrO_3)$

Unter genauer Berücksich
erforderlichen Verhältnisse stell
und neutralem chromsauren Ka
fraglichen Niederschlages her
Analysen, welche die unter An
nen Resultate vollkommen best
ten ferner 2 Proben des fraglic
gar nicht gewaschen wurden,
zwischen Fliesspapier vom grös

mden Salze befreit worden waren. Wegen des adhäri-
nden schwefelsauren Kalis war die Bestimmung der Chrom-
ure als chromsaures Bleioxyd nicht anwendbar, und be-
nten sich die Verf. daher für diese Analysen der Rose-
nen Methode, Chromoxyd von Chromsäure durch salpeter-
ures Quecksilberoxydul zu trennen.

Die Probe 1 wurde dargestellt durch Mischung concen-
rter Lösungen von 1 Aeq. Chromalaun und 8 Aeq. chrom-
ures Kali, für die Probe 2 wurden auf 1 Aeq. Chromalaun
Aeq. chromsaures Kali genommen.

Analysen der lufttrocknen Proben:

	1.	2.
Cr_2O_3	33,06 p.C.	33,54 p.C.
CrO_3	32,03 „	30,53 „
HO (durch Differenz)	34,91 „	35,93 „

In Bezug auf das gefundene Chromoxyd liegt der Be-
g der Chromsäure näher 1 als 2 Aeq., was eben unter
rücksichtigung der Thatsache natürlich ist, dass ein Theil
gefundenen Säure auf Rechnung des adhärirenden
ren chromsauren Kalis zu setzen ist.

Mit aller Genauigkeit aber liess sich die Zusammen-
zung des fraglichen Niederschlages nach einem für die
alyse desselben Niederschlages bereits von Vogel (dies.
urn. LXXVII, Bd. 484) mitgetheilten Verfahren bestimmen.
gel der den Niederschlag auf einem andern Wege, als
Verf. erhielt, giebt ihm irrthümlich die Formel CrO_2.

Das Verfahren ist in kurzem Folgendes: Der luft-
ckne, nicht gewaschene Niederschlag wird in eine mit
wogener Chlorcalciumröhre verbundene Reductionsröhre
racht und die letztere vorsichtig allmählich bis zu schwa-
r Rothgluth erhitzt. Das entweichende Wasser wird von
Chlorcalciumröhre absorbirt, die adhärirenden Salze,
nlich: schwefelsaures Kali, 2fach chromsaures Kali und
wenig neutrales chromsaures Kali werden durch die
gewandte Hitze nicht verändert, wohl aber verliert das
romsaure Chromoxyd so lange O, bis reines Chromoxyd
tirt. Am Ende der Operation spült man das Ganze aus
Reductionsröhre und wäscht so lange mit Wasser bis

reines Chromoxyd zurückbleibt,
und gewogen wird.

Folgendes ist das Resultat
Verfahren: .

Gewicht der Reductionsröhr
Gewicht der Reductionsröhr
Gewicht des Niederschlages
Gewicht der Reductionsröhre
Glühverlust
Gewicht des Rückstandes
Gewicht des CaCl-rohrs nac
Gewicht des CaCl-rohrs vor
Gewicht des Wassers
Gewicht des Sauerstoffs (0,1
Gewicht des Cr_2O_3
Gewicht der löslichen Salze

1 Aeq. Cr_2O_3 : 1 Aeq. O :
76,48 : 8 :

Statt 0,0175 Oxygen sind
von 0,0008 Grm. ist ein Verlus
Wasserbestimmung.

Die Formel des Niederschl
Eine zweite Analyse bestätigte

Schweizer (s. dies. Jou
bachtet, dass, wenn Stickoxyd
Lösung von saurem chromsaur
nach einiger Zeit, besonders b
brauner Niederschlag ausscheid
lysirt hat. Die Verfasser habe
bestätigt gefunden. Das fragl
aber erst nach 42 Stunden, wäh
mässig erwärmt wurde, auszusc
dung setzte sich Wochen lang
fasser haben durch mehrere Ar
Präcipitat gleichfalls Cr_2O_3, CrO
nen Eigenschaften darstellt. S
Bildung des Niederschlags Sta
folgende Formel aus:

$$4.(KO, 2.CrO_3) + 2.NO_2 = 2.(KO, CrO_3) + 2.(KO, NO_5) + 6.(CrO_2).$$

Die Verfasser schreiben:

$$2.(KO, 2.CrO_3) + NO_2 = KO, CrO_3 + KO, NO_5 + Cr_2O_3, CrO_3.$$

Die nämliche theilweise Reduction der Chromsäure im zweifach chromsauren Kali, wie sie durch Stickoxyd bewirkt wird, kann auch durch Alkohol unter Beihülfe des Lichtes ausgeführt werden. Der so gebildete Niederschlag ist bereits durch Vogel analysirt worden (s. dies. Journ. LXXVII, 482), er giebt ihm die 2 Formeln Cr_2O_3, CrO_3 oder CrO_2 und scheint der letzteren den Vorzug zu geben. Dieser Niederschlag ist in Beziehung auf Farbe, Textur und Zusammensetzung identisch mit dem vorher beschriebenen. Es ist kaum nöthig, die wohlbekannte Reduction der wässrigen Chromsäure durch Schwefelsäure, gewisse organische Körper, Alkohol und Papier zu erwähnen, Licht und Wärme begünstigen die Reaction, und das braune chromsaure Chromoxyd wird oft gebildet, wenn die Reduction eine nur theilweise ist.

Ferner erhält man dasselbe durch Oxydation des Chromoxydhydrat, so z. B. durch Oxydation überschüssigen Chromoxydhydrats durch Chlorwasser oder wenn man dasselbe einer Temperatur über 200°, aber unter Rothgluth unter freiem Luftzutritt aussetzt.

Krüger (dies. Journ. XXXII, 383) hat über den letzteren Punkt die ersten Angaben gemacht, indem er hauptsächlich beweisen wollte, dass das Erglühen des erhitzten Chromoxyds auf dem plötzlichen Entweichen vorher absorbirten Sauerstoffes beruht, beiläufig aber auch bemerkt, dass die Absorption dieses Sauerstoffes zur Bildung eines bestimmten Chromoxyds von der Formel CrO_2 Veranlassung giebt. Die Ansichten Krüger's über diesen Gegenstand halten die Verf. für irrthümlich in mehrfacher Beziehung. Krüger fand in dem Körper, welchen er analysirte 63,70 p.C. Chrom und 36,30 p.C. Sauerstoff; das fragliche CrO_2 müsste 62,12 p.C. Chrom enthalten, was also einen Unterschied von 1,58 p.C. zwischen dem Chromgehalt

von Krüger's Substanz und
ausmacht. Es beträgt nun al
zwischen dem Chrom im urspri
p.C.) und dem im fraglichen höl
nur 6,50 p.C. Daraus ergiebt
von 1,58 p.C. im Betrage des C
zen Unterschiedes zwischen Cr_2
ger's Angabe erscheint daher ni
ferner die Abwesenheit der Ch
Substanz dadurch zu erweisen,
felsäure und Kochsalz erwärmte
sichtbar wurde, schloss er auf
säure. Diese ganze Probe ersc
gebenen Falle als eine rohe.
stanz wirklich Chromsäure, w
geringer Menge vorhanden.
von Chromoxydhydrat bei eine
erhielten sie ein braunschwarze
schwierig in verdünnten Säuren
eine dunkelgelbe Farbe mitth
lieferte das Pulver eine theilw
Farbe, und diese Lösung gab
serstoffsuperoxyd eine sehr de
chromsäure (dies. Journ. LXX
einer wässrigen Lösung von Chl
wurde, war die filtrirte Lösung
stoffsuperoxyd die Reaction de
giebt sich also, dass die frag
wenn auch meistens in sehr ge
die Verf. meinen schliesslich,
in der Luft sich ein Theil des
verwandelt, welche sich sogle
Chromoxyd verbindet, und da
welches aber nur selten, wenn
in der Verwandlung der gan
besteht.

Viele Chemiker, darunter
Döbereiner und Thomson
geführt, das salpetersaure Chro

der was dasselbe ist, Salpetersäure in Berührung mit metallischem Chrom oder Chromoxydhydrat zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand mässig zu glühen. Berzelius (Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. XXII, 56) glaubte in diesem Falle ein bestimmtes Chromoxyd, intermediär zwischen Cr_2O_3 und CrO_3, der Formel CrO_2 entsprechend, erhalten zu haben; Vauquelin glaubte (Ann. de Chim. XXV, 201) durch wiederholtes Verdunsten von Salpetersäure mit metallischem Chrom Chromsäure zu erhalten; Thomson (Phil. Trans. Part. I, p. 206) und Godon (Ann. de Chim. LIII, 224) meinten, dass bei dem Process ein grosser Theil des grünen Oxyds in Chromsäure verwandelt würde: noch andere behaupteten mit Döbereiner (Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. XXII, 482) dass durch Zersetzung des Nitrats chromsaures Chromoxyd gebildet werde.

Zur Kenntniss dieses Processes haben die Verf. erstlich die Anwesenheit der Chromsäure in dem Product der Verdampfung von Salpetersäure mit Chromoxyd qualitativ durch die Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen; selbst als ein Theil des Productes auf Platinfolie bis zur beginnenden Rothgluth der letzteren erhitzt wurde, konnte, nachdem die geglühte Masse 36 Stunden in Wasser gelegen hatte, in der überschwimmenden, schwachgelben Flüssigkeit sich die Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden. — Zur quantitativen Analyse wurde Chromoxydhydrat mit überschüssiger reiner Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, alle Salpetersäure konnte auf dem Wasserbade nicht ausgetrieben werden.

Ein Theil des Products, nach Rose's Methode analysirt lieferte:

$$Cr_2O_3 = 64{,}85 \text{ p.C.}$$
$$CrO_3 = 31{,}51 \text{ p.C.}$$
$$NO_5 \text{ u. } HO = 3{,}64 \text{ p.C.}$$

Um den Einfluss der Temperatur bei diesem Processe zu studiren, nahmen die Verf. nun Proben des im Wasserbade gebliebenen Rückstandes und setzten sie der Reihe nach einer immer höheren Temperatur aus. Eine Probe

(No. 1) des verdampften Rück
cellanschälchen bei niedriger
gem Umrühren zur völligen
dere Probe (No. 2) wurde zu
dann einige Minuten ein wen
liche Dämpfe von salpetriger
Weise wurde fortgefahren bis
welche unter Vermeidung be
als möglich erhitzt wurde.

Analysen:

No. 1
No. 2
No. 3
No. 4
No. 5

Wird dagegen der im W
der Rothglühhitze ausgesetzt,
petersäure und sämmtlicher
Chromoxyd Cr_2O_3 bleibt zur

Aus den erlangten Resu
die Verf., dass beim Verdam
rührung mit Chromoxyd kein
dern nur je nach der Tem
misch von Chromsäure und

Zur Geschichte mehrere
punkten beschriebenen Subs
gendes:

Vauquelin (Ann. d. Chi
die von ihm für braunrothes
durch mehrere Methoden, de
zu werden braucht. Seine
Schluss, dass es zwei Oxyde
durch ihren Sauerstoffgehalt

Eine Angabe, die auch
Gmelin's Handbuch (Caven
wird, ist wichtig zur Beurth
sog. braunen Chromoxyds.
zen des braunen Chromoxyds
Auflösen des letzteren in Sä

Ammoniak das braune Chromoxyd unverändert niederschlagen soll. Dieses ist, wie die Verf. nachgewiesen haben, nicht der Fall, sondern es wird in solchem Falle grünes Chromoxyd (Cr_2O_3) niedergeschlagen und Chromsäure bleibt in Lösung; wahr ist es, dass wegen der gelben Farbe der überschwimmenden Lösung der eigentlich grüne Niederschlag ein schmutzig braunes Aussehen besitzt.

Thomson (Phil. Trans. Part I, p. 186, 1827) scheint auch an die Existenz eines braunen Chromoxyds geglaubt zu haben, und es für intermediär zwischen Cr_2O_3 und CrO_3 gehalten zu haben. Doch hat er die stetige Entfernung von Chromsäure aus dem fraglichen Oxyd durch Auswaschen beobachtet und giebt übrigens auch für das ausgewaschene „Oxyd" (so nennt er dasselbe) eine Formel, der Verbinduug $(Cr_2O_3)_6, CrO_3$ entsprechend.

Die gleichzeitig mit den Untersuchungen Thomson's von Maus (Pogg. Ann. LX, 127) ausgeführten Experimente deuten auf die Existenz des chromsauren Chromoxyds und die Nichtexistenz eines Oxyds CrO_2 schon mit vieler Bestimmtheit hin, obgleich Maus keine quantitativen Analysen der fraglichen Niederschläge ausführte. Maus vermischte eine wässrige Lösung von Chromsesquichlorid mit chromsaurem Kali und digerirte den gewaschenen Niederschlag mit essigsaurem Bleioxyd; er erhielt dadurch ein Präcipitat von chromsaurem Bleioxyd und eine Lösung von essigsaurem Chromoxyd. Bei der Behandlung der nämlichen Substanz mit Arseniksäure erhielt er unlösliches arseniksaures Chromoxyd und eine Lösung von Chromsäure. Er glaubte, dass die Erhitzung des salpetersauren Chromoxyds ein chromsaures Chromoxyd erzeugte, welches aber stets Salpetersäure enthielt, weil eine zur Austreibung aller Salpetersäure erforderliche Hitze das chromsaure Chromoxyd in Chromoxyd verwandelte.

Durch 3 Wochen lang fortgesetztes Waschen des braunen Niederschlages, den er beim Vermischen einer Lösung von Chromsesquichlorid mit chromsaurem Kali erhielt, will Maus alle Chromsäure aus dem ursprünglichen Niederschlag entfernt haben, eben so aus einem chromsauren Eisenoxyd,

welches er durch Mischung einer Eisenchloridlösung mit chromsaurem Kali darstellte.

Die Ansichten von Maus befinden sich nicht in Uebereinstimmung mit denen von Berzelius. Dieser hält (Pogg. Ann. VII, 415, 1826) die Existenz des Chromoxyds CrO_2 aufrecht. Im J. 1829 weist er (Jahresber. VIII, 123) die Ansichten von Maus zurück und giebt folgende Gründe für seine Annahme der Existenz des Chromoxyds CrO_2: Den ersten Grund leitet er aus der Analogie der Schwefelsäure und Chromsäure, welche sich auf ihren Isomorphismus basirt, her; demnach soll es auch eine der schwefligen Säure analoge Sauerstoffverbindung des Chroms geben, eben das fragliche CrO_2. Diess scheint den Verf. indessen kein beweisender Grund zu sein. Aus der ganz allmählich stattfindenden Reaction zwischen der Lösung eines Chromoxydsalzes und des chromsauren Kalis, wobei die Flüssigkeit zuerst dunkelgelb, dann braun wird und nach dem Absetzen des sich dann bildenden braunen Niederschlages auch braun bleibt, schliesst Berzelius ferner auf die Existenz zweier Chromoxyde, nämlich eines in der Flüssigkeit gelöst bleibenden von der Formel Cr_2O_5 und des Niederschlages von der Formel CrO_2. Diese Annahme eines löslichen Chromoxyds ist aber offenbar irrthümlich; die Flüssigkeit besitzt nach dem Abfiltriren des braunen Niederschlages die Farbe einer zweifach chromsauren Kalilösung. Schliesslich sucht Berzelius das Factum, dass das fragliche Oxyd bei der Analyse Chromoxyd und Chromsäure liefert aus der Analogie gewisser anderer Reactionen, wie z. B. die Zersetzung der unterschwefligen Säure in schweflige Säure und Schwefel oder der salpetrigen Säure in Stickoxyd und Salpetersäure ($3.NO_3 + HO = 2.NO_2 + NO_5 + HO$).

Auch eine Angabe Rammelsberg's (Pogg. Ann. LXVIII, p. 274, 1846) ist noch erwähnenswerth. Rammelsberg hat eine Wasserbestimmung in dem gewaschenen fraglichen Niederschlag ausgeführt. Er will den Niederschlag so lange gewaschen haben, bis das Wasser farblos durchlief und giebt ihm nach seiner Analyse die Formel:

$$(Cr_2O_3)_3(CrO_3)_2 + 9.HO.$$

Angabe, dass das Filtrat zuletzt farblos war, erscheint Verf. nicht glaublich.

(Fortsetzung folgt.)

XLVI.
Ein Hand- und Reisespectroskop.

Von

Dr. R. Th. Simler.

(Im Auszuge aus den Berner Mittheilungen.)

Ein wesentlicher Mangel aller bisherigen Spectroskope steht in der *Schwierigkeit des Einvisirens der Lichtquelle.* Da Spalte oft kaum ⅛ Millimeter weit geöffnet ist und man er einem zur optischen Axe des Instrumentes spitzen nkel in die Ocularöffnung sieht, der Lichtquelle also förm- den Rücken kehrt, so ist diese Schwierigkeit des Ein- rens leicht begreiflich, namentlich wenn das Rohr nicht ein Stativ festgeschraubt ist, sondern von der Hand ge- gen wird.

Nichts war mir daher näher liegend als die Frage: *te sich das Spectrum nicht in die Axe des Instrumentes zu- bringen lassen, so, dass es gerade über die Spalte projicirt d und auf diese Art Auge, Spalte und Lichtquelle in ein und elben Geraden sich befinden?*

Die Optik bietet zwei Mittel dar, die praktisch verwend- sind, um einen Lichtstrahl von seiner Bahn abzulenken: las Princip der *Reflexion* oder Spiegelung, 2) das Prin- der *Refraction* oder Brechung. Das erstere ist offenbar einfachere; die Anwendung des letzteren ist nichts an- es als die umgekehrte Aufgabe der Achromasie; ein zer- utes Lichtbündel soll ohne Aufhebung der Zerstreuung lie ursprüngliche Richtung des unzerstreuten Lichtstrah- abgelenkt werden.

Es ist klar, dass diese Aufgabe nur mit Hülfe *achromatischer Prismen* gelöst werden kann, da ein *vollkommen* achromatisches Prisma bekanntlich eine Ablenkung ohne Zerstreuung bewerkstelligt. Damit nun diese zweite Ablenkung für eine bestimmte Farbe genau dieselbe Winkelgrösse habe wie die erste durch das zerstreuende Prisma hervorgebrachte, ist es nöthig, die Brechungsverhältnisse der anzuwendenden Gläser oder Flüssigkeiten experimentell und die brechenden Winkel durch Rechnung zu bestimmen. Es ist nicht unmöglich, dass durch eine geschickte Auswahl der brechenden Medien sich der Hauptzweck durch ein einziges achromatisches Prisma erreichen lässt, sonst wird man wohl mindestens zweier bedürfen.

Da mir keine achromatischen Prismen zur Verfügung standen, verzichtete ich einstweilen auf die Anwendung des Princips der Refraction, machte dagegen den Versuch mit Hülfe eines rechtwinkligen Reflexionsprismas das Spectrum in die Einfallsrichtung zurückzuführen. Der Versuch gelang vollständig, auch mit einem gewöhnlichen Silber- oder Stahlspiegel erreichte man seinen Zweck.

Die Mechaniker Herrmann und Studer in Bern, haben meiner Idee nach ein *Hand-* und *Reisespectroskop* ausgeführt, das bezugs Bequemlichkeit und Portativität nichts zu wünschen übrig lässt und dessen Preis nur 40 Francs beträgt.

In seiner äussern Form gleicht es einem kleinen Handperspectiv mit *einem* Auszuge.

Die inwendig geschwärzte messingene Röhre, in der das Zerstreuungs- und Reflexionsprisma — auf einer metallenen Tablette drehbar — sich befinden, misst 2,5 Cm. im Lichten und 12 Cm. in der Länge; der Auszug, der vorn die verschiebbare Spalte trägt, ist noch weitere 10 Cm. lang, so dass das Rohr auf 22 Cm. oder 7¾ Zoll ausgezogen und auf weniger als 5 Zoll zusammengestossen werden kann.

Die Prismen können mit einem Uhrschlüssel richtig eingestellt werden, es ragen somit an der cylindrischen Röhre keine Stellschrauben vor, was für die Hand und die Tasche sehr unbequem wäre. Am Prismenende ist die Röhre durch

einen abnehmbaren Deckel, in den die kreisrunde Ocularöffnung eingeschnitten ist, geschlossen.

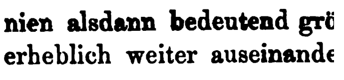
Der Hauptvortheil dieses Spectroskops, das ich wohl nicht unpassend *Handspectroskop* genannt habe, besteht nun aber darin, dass mit demselben unmittelbar, wie mit einem Fernrohr, nach der Lichtquelle (Flamme, elektrischer Funke, Gestirn) visirt werden kann und man auch sofort das Spectrum derselben in einer für den Zweck der gewöhnlichen opto-chemischen Analyse hinreichenden Detaillirtheit erblickt. Die gewöhnlich verzeichneten 12 Fraunhofer'schen Linien sind selbst im trüben Tageslicht leicht erkennbar, mit Ausnahme der beiden H; nach der Sonnenscheibe gewendet treten aber auch diese nebst K sehr scharf heraus, und alsdann werden auch noch viele feinere in Grün und Blau beobachtet. Die äussersten Linien im Rothen erscheinen namentlich sehr scharf bei Betrachtung der untergehenden Sonnenscheibe.

Betrachtet man gefärbte Flammen, so erkennt man, je nach der Intensität, auf 5 bis 10 Schritte Entfernung, die von Bunsen und Kirchhoff abgebildeten Spectren der Metalle.

Um auch optische Absorptionsuntersuchungen farbiger Gläser, pflanzlicher oder thierischer Gewebe bequem anstellen zu können, liess ich vor der Spalte zwei Messingklammern, ähnlich wie man sie an den Objecttischen der Mikroskope sieht, anbringen. Für Flüssigkeiten ist ein besonderer Halter bestimmt, in den ein parallelopipedisches Glaskästchen gestellt wird, so dass dieses mit seiner schmalen Seite die Spalte verdeckt. Der Halter aber wird vom Spectroskop selbst getragen.

Die Herren Herrmann und Studer besitzen ausgezeichnete Flintprismen, deren Zerstreuung derjenigen des Schwefelkohlenstoffs wenig nachgiebt.

Es ist nun begreiflich, dass durch Vorsetzung eines zweiten Flintprisma's und eines zweiten Crownprisma's (zur Correction der Ablenkung) man ohne weitere Aenderung ein doppelt so ausgedehntes Spectrum erhalten wird; in der That ist die Zahl der sichtbaren Fraunhofer'schen Li-



nien alsdann bedeutend grö
erheblich weiter auseinande

Eine solche Verbesseru
mit sich:

1) erhöht sich der Pr
um die Hälfte bis zwei Dr

2) wird es um mindest

3) um ein Erhebliches
und aus den beiden letzte

Wem diese 3 Punkte
obgenannten Mechanikern
Prismen beziehen.

Dass das Handspectr
achte ich als keinen Nach
analytiker, sie wäre ein pu
streuungsprisma da ist, un
perposition der Spectren s
genau, etwaige neue Lini
kennen.

Es hat keine Schwieri
skop so entfernte Lichtpun
kur, Venus, Jupiter und di
len, anzuvisiren, dagegen l
sen, dass die Lichtintensi
Streifen wahrzunehmen, s
des Merkur- und Venuss
das Spectrum des Vollmon
wesentlichsten Fraunh
Für solche Gestirnsbeobach
Spectralapparat am Ocular
tes anzubringen.

Von Interesse wird e
solchen Handspectroskope
tes in seiner intensivsten
lässt sich alsdann die von
rificiren: Das Nordlicht se
und gemischtes Spectrum
arten der Atmosphäre u

möchte nichts Anderm als dem erglühenden Wasserstoffgase zu verdanken sein. Vergleiche „Bund 1862, Nr. 352 — zur Nordlichterscheinung."

XLVII.
Ueber optische Unterscheidung der Manganoxyd- und der Uebermangansäure-Verbindungen.

Von

Hoppe-Seyler.

Die Lösungen des schwefelsauren, vor Allen aber des phosphorsauren Manganoxyds zeigen, besonders wenn sie concentrirt sind, eine so schöne Purpurfärbung, dass man sie dem Ansehen nach wohl mit Uebermangansäure-Verbindungen verwechseln könnte. H. Rose, welcher zuerst die Darstellung und das Verhalten des schönen phosphorsauren Salzes beschrieben hat*), weist hierauf hin und glaubt auch die purpurrothe Färbung der Flüssigkeit, welche man nach Walter-Crum durch Kochen von Bleisuperoxyd mit einer Probe einer Manganverbindung und Salpetersäure erhält, nicht wie dieser angenommen hatte, von der Bildung von Uebermangansäure, sondern von der des salpetersauren Manganoxyds herleiten zu müssen. Diese Angabe Rose's ist seitdem in die meisten Lehrbücher aufgenommen worden. Das optische Verhalten der nach W. Crum's Methode erhaltenen Flüssigkeit zeigt aber auf das Entschiedenste, dass die Färbung von Uebermangansäure herrührt.

Bringt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Uebermangansäure oder dem Kalisalz derselben in einem Glase mit parallelen Wandungen in das Sonnenspectrum, so be-

---

*) Pogg. Ann. Bd. 105, p. 289, u. d. Journ. LXXVI, 115.

merkt man eine sehr kräftige
grüngelben Lichtes. Eben sc
jener Verbindungen die Lösur
ganoxyds in gleicher Weise
aber die letztere Lösung allm
schwindet allmählich die Dunk
ohne dass bestimmte Absorpti
die Lösung des übermangansau
Verdünnen mit Wasser fünf d
von denen (vom Roth ab gerec
jenseits der Fraunhofer'
dunkle in der Mitte zwischen
falls sehr dunkle auf E bis b
b und F und der fünfte sch
Streifen treten besonders scl
Spectrum mit einem Papiersc

Das salzsaure und schw
ten sich völlig ebenso wie da
ten bei ihnen neue Absorptior

Die nach W. Crum's V
keit zeigt die 5 Absorptionsst
auf das Deutlichste. Ein sa
meines Wissens noch nicht d
ohne Zweifel ebensowenig die
fen in Gelb und Grün habe
nach allen Analogien die ich
Metalle als Kupfer, Chrom, K
alle übermangansauren Salze

XLVIII.
Notizen.

1) Ueber eine neue Klasse chemischer Verbindungen.

Von J. Nicklès.

(Compt. rend. t. LVI, p. 388).

Bei Beschreibung der Butteressigsäure $C_6H_6O_4$ (s. d. J. XLI, p. 277) machte ich darauf aufmerksam, dass diese Säure mit Chlorblei eine eigenthümliche Verbindung bildet, welche man leicht erhält, wenn man Chlorbaryumlösung in eine mässig concentrirte Lösung von butteressigsaurem Blei giesst und das Ganze der Krystallisation überlässt. Es entstehen schöne quadratische Prismen, welche in Wasser löslich sind und Chlorblei, Chlorbaryum, Butteressigsäure und 2,59 p.C. Krystallwasser enthalten.

Nach Darstellung grösserer Mengen von Butteressigsäure auf synthetischem Wege habe ich dieses Salz näher untersucht. Die Gegenwart der Butteressigsäure giebt sich in den Salzen dadurch zu erkennen, dass kleine Stücken derselben vor dem Lösen auf Wasser rotiren, sowie durch die Bildung von Kakodylverbindungen, wenn man das Salz mit Kalihydrat und arseniger Säure erhitzt.

Das Salz ist eine Quadrupelverbindung von der Formel:

$$PbCl, BaCl + 3.(PbO, C_6H_5O_3, BaO, C_6H_5O_3, HO)$$

welche durch die analytischen Resultate bestätigt wird:

	Aeq.	Ber.	Gef.
Cl	35,5	5,80	6,01
Ba_2	137,0	22,33	33,35
Pb_2	207,0	33,82	33,87
C_{18}	108,0	17,64	17,45
$H_{16\frac{1}{2}}$	16,5	2,69	2,55
$O_{13\frac{1}{2}}$	108,0	17,64	16,77
	612,0	100,00	100,00

Die Krystalle sind Prismen mit quadratischer Basis ∞P modificirt durch $\infty P \infty$ und oP. Die Octaëderflächen P sind gegen oP unter 132°, gegen ∞P unter 138° geneigt.

Eine ähnliche Verbindun
heiss concentrirte Lösung vo
rium einträgt. Es scheidet si
beim Stehenlassen der durch
dichter werdenden Mutterlaug
durchscheinende Krusten, aus
gestreiften Krystallen bestehen
blei und ein Quadrupelsalz z
mel hat:

$PbCl, NaCl, 2.(PbO, C_4H_3O_3$

Die Analyse gab:

	Acq.
Cl_2	71
Na_2	46
Pb_3	310
C_{12}	72
H_{11}	11
O_{14}	112
	622

Die Krystalle sind abzule
bischen Prisma $+\infty P$ von 11
von 107 und 117° bildet. Di
$\bar{P}\infty$ modificirt, welches oP u

Das Salz wird durch Wa
Erwärmen in seiner Mutterlau
ter Kochsalzlösung und schei
dieser Lösung aufs Neue kry
wie die von mir d. J. LXXXII
wismuth- und Bromantimonver

Durch Säure wird das Sa
von Chlorblei zersetzt; durch
Lösung dieselben Erscheinun
Selmi beobachtet haben und
einer Verbindung $PbCl_2$ gesch

Versuche, das Blei durch
etc. zu ersetzen, gaben negati

Das Chlorblei ist in diese
als es im freien Zustande oder
lien ist, ein Umstand, der diese
praktisches Interesse verleiht, l

erinnert, dass Niépce neuerlich das Chlorblei zur tatation der heliochromischen Farben angewandt hat.

Carius hat ähnliche Verbindungen (Ann. d. Chem. u. arm. CXXV, 87) beschrieben. Nicklès führt an, dass er sich t denselben schon seit 1846 beschäftigt und dass er die stehenden Angaben im Juli der *Acad. de Stanislas* mittheilt habe.

In Bezug hierauf bemerkt Carius (Compt. rend. t. I, p. 595) dass er zwar a. a. O. eine Verbindung $\begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta \\ Pb\end{matrix}\right.$ d ihre analogen Verbindungen mit Jod und Brom beschrie n habe, die sich in essigsaurem Bleioxyd löse und damit B. folgende Verbindung:

$$\begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta \\ Pb\end{matrix}\right. + \Theta_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3\Theta)_2 \\ Pb\end{matrix}\right.$$

le, dass aber dieselben nicht wie Nicklès glaubt, ähnlich von ihm entdeckten und Quadrupelsalze genannten bindungen seien. Er glaubt vielmehr nach Nicklès lytischen Resultaten, derselbe habe es mit unreinen Gegen zu thun gehabt. Nicklès (Compt. rend. t. LVI, 97) hat dem aber entschieden widersprochen.

---

2) Darstellung und Reinigung des Magnesium.

Sonstadt (Breslauer Gewerbeblatt 1863, No. 17) apft die Lösung von Chlormagnesium mit Chlorkalium mischt zur Trockne ein und schmilzt den Rückstand, durch man ein wasserfreies Doppelsalz erhält, welches der Reduction mit Natrium reichliche Mengen von gnesium liefert. Die Reduction lässt sich in einem miedeeisernen Tiegel bewirken. Das reducirte Magnem wird durch Destillation in einem schmiedeeisernen parate gereinigt, der mit Wasserstoffgas gefüllt ist. ch Deville hat das Metall durch Destillation gereinigt. Rückstande der Destillation soll nach Sonstadt ein les Metall enthalten sein, das in allen seinen Eigenschaften l Reactionen — bis auf eine — mit dem Eisen identisch Der blaue Niederschlag mit Kaliumeisencyanür wird

nämlich durch Ammoniak ni
beim Eisen geschieht. Das 1
genannt!

3) Taln

Unter diesem Namen ko
die sich durch ihre schöne h
ren dauerhaften Metallglanz
lich zu Uhrketten verarbeitet
Nach einer von Sauerwein
die Legirung aus:

Kupfe
Zink
Zinn
Eisen

Das Eisen ist wohl zufäl
gens schwach vergoldet.
(Monatsbl. des Hannöv.

4) Einwirkung des Sticko chl

Die Behauptung Kuhlm
mit Zinnchlorid zu einer kry
einige, hat W. Hampe (Ann
43) nur dann bestätigt gefu
anwesend ist. Demnach muss
auf Rechnung der salpetrigen
gen Säure gesetzt werden. U
der Verf. auf trocknes Zinncl
Bleinitrat sich entwickelnden
tiger Reaction einen festen ge
zweier Verbindungen ist. W
erhitzt, so sublimirt die gelbe
und im Rückstand bleibt weis
Die gelbe Verbindung ze

ı Wasser sogleich unter Entwickelung von Stickoxyd und steht aus $3.SnCl_2 + 2.NO_2Cl$. Sie entsteht daher so:

$$4.SnCl_2 + 2\dddot{N} = 3.SnCl_2 + 2.NO_2Cl + \ddot{S}n.$$

Auf analoge Weise bildet sich aus dem wasserfreien itanchlorid eine in Combinationen des. Würfels mit dem ktaëder sublimirbare Verbindung $3.TiCl_2 + 2.NO_2Cl$.

---

5) Ueber die Mineralien Dysodil und Albertit

ebt A. H. Church (Chem. News, Sept. 6, 182) folgende otizen: In dem *Tasmanian Court* der internationalen Ausellung zu London sah man mehrere grössere Massen eines cht sehr anziehenden Minerals unter dem Namen Dysol ausgestellt. Auch in dem *Museum of Practical Geology* findet sich ein grosser Block dieses Minerals; die Probe ird hier als „Brennstoff von den Bänken des Flusses ersey, Nordseite von Tasmania" bezeichnet.

Das Mineral erscheint äusserlich eher als nicht bituminser Schiefer von graubrauner Farbe, wie als irgend eine rt Brennstoff; doch brennt es in eine Flamme gehalten ne Schwierigkeit, giebt jedoch einen sehr widerlichen eruch von sich. Man wendet es an seinem Fundort statt ohle an. Das Lager des Minerals ist von beträchtlicher icke.

Dieses seltsame Mineral besitzt nicht sehr gleichförmige isammensetzung; unter der Lupe geprüft erscheint die rbrennliche Substanz des Dysodils durch die Substanz nes grünen Schiefers zerstreut und zwar in Form kleiner cher Tropfen von braungelber Farbe, welche mit einigen dialen Erhöhungen bedeckt sind. Diese scheibenartigen ropfen verbrennlicher Substanz sind fast vollständig, wenn cht ganz unlöslich in Aether, Alkohol und Benzol; sie errdern eine hohe Temperatur zum Schmelzen und enthaln ein wenig Sauerstoff, obgleich sie fast ganz aus Kohlenoff und Wasserstoff im Verhältniss von 1 : 2 bestehen.

Die Analyse des Dysodils ergiebt:

Kohlenstoff und Wasser
Wasser, als Verlust bei
Asche, hauptsächlich Th
Eisen, Kalkerde Natron

Unter dem Namen Albert
dem *New Brunswick Court* ein
tensiv schwarze Substanz aus
Hilsborough, Albert County,]
Allgemeinen das Aussehen eine
Sein pechschwarzes Pulver,
schmilzt theilweise und giebt
Menge brennbaren Gases ab,
Kohle zurückbleibt. Diese zur
reiner Kohlenstoff und enthält
1,55 Grm. liessen 0,001 Asche.
stituenten des Albertit sind ka
Stickstoff und Schwefel enthalt
bertit durch trockne Destillati
wie aus dem Fehlen von Stick
standtheile der Kohle zu verm
unangenehmen Geruch ist und
von Lampen eignet, indem das
entzündbaren Dampf bildet und
liefert. Bei einer fractionirten
erst bei 170° C. zu sieden; bei
übergegangen, $\frac{1}{7}$ blieb in der I
peratur bis zum Siedepunkt
wurde. Dieser feste Rückstand
Spur von Krystallen.

---

6) Bestimmung des Stick

Unter den verschiedenen]
für die Ermittelung des Stickst
vorgeschlagen sind, hält Ullgr
CXXIV, 70) die Eliminirung
zuverlässigste. Zu diesem Zw
Eisen einer Verbrennung unter

bekanntlich unübersteigliche Schwierigkeiten darbietet. Der Verf. hat daher ein Verfahren angewendet, welches den einen Theil des Stickstoffs zwar leicht durch die Verbrennungsanalyse als Gas zu bestimmen gestattet, den andern Theil aber nur in der Form von Ammoniak. Als Gas lässt sich der in dem kohligen Rückstand nach Auflösen des Eisens in Säuren oder Kupferchlorid verbleibende Stickstoff bestimmen, ein anderer Theil desselben geht aber bei dieser Operation in Gestalt von Ammoniaksalz in Lösung. Es ist nun nicht zweckmässig, das Eisen in Salzsäure zu lösen, weil hierbei, wie der Verf. beobachtete, ein Theil des Ammoniaks mit den Gasen aus der Flüssigkeit davon geführt wird, man müsste also noch besondere Verdichtungsgefässe für die Auffangung desselben vorschlagen. Bei der Behandlung mit Kupferchlorid verbleibt alles entstehende Ammoniak in der Lösung und deshalb wählt der Verf. diese Methode zur Auflösung des Kohleneisens. Es wird das neben dem Eisen- und Kupfersalz in Lösung befindliche Ammoniak mittelst Kalkhydrats abdestillirt und in titrirter Säure aufgefangen. Die bei der Behandlung mit Kupferchlorid restirende kohlige Masse wird der Verbrennung unterworfen und das Stickstoffgas gemessen. Diess geschieht in einer etwa 30 Cm. langen Röhre, welche im hintern geschlossenen Theile Magnesit oder Natronbicarbonat, darauf die mit dem 40fachen Gewicht schwefelsauren Quecksilberoxyds gemengte Kohle, dann eine 2 Zoll lange Schicht von mit dem Quecksilbersalz getränkten Bimssteinstücken, endlich eine Schicht Bimssteinstücke enthält, die mit einer concentrirten Lösung 2fach chromsauren Kalis imprägnirt und getrocknet sind. Letzteres dient zur Fixirung der schwefligen Säure. In die mit Quecksilber gefüllte Messröhre, welcher der Verf. eine eigenthümliche Form gegeben, indem er sie nahezu in der Mitte zu einer Kugel von etwa 40 C.C. Inhalt ausgeblasen hat, treten die Gase: Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff ein und die beiden ersteren werden durch das in der Röhre befindliche Kalihydrat und Gerbsäurelösung absorbirt.

Die Verbrennung geschieht so, dass nach Austreibung der Luft mittelst des erhitzten Carbonats zuerst die mit



Stärke auf Jod viele anscheinend indiff
theils verzögern, theils verhindern.

Der Verf. experimentirte mit gleic
lirten Wassers und der Lösung des die
den Stoffs, fügte zu beiden gleiche Vol.
kaliumlösung und verdünnte Schwefels
gleiche Vol. einer sehr verdünnten Aufl
saurem Kali oder Ammoniak. Sobald
wurde die Zeit bis zum Beginn der Jo
Flüssigkeiten, dann die Zeit, bei welc
beiden gleich stark war, beobachtet.

Hierbei stellte sich heraus, dass d
wesenheit der schwefelsauren Alkalien
trat, dass Bittersalz einen mehr röthlich
und Kalialaun bei einer Stärke von 47
Wasser gar keine Bläuung mehr erlitt,
liche Färbung, aber in verdünnteren I
wurde.

---

8) Neues Reagenspapier für alkalis
und Nitrite.

mit getränkte Papier rosa. Letzteres ist besonders em-
indlich gegen alkalische Lösungen und gegen Nitrite.
ängt man es z. B. in Brunnenwasser, welches nur wenig
hlensauren Kalk enthält, so färbt es sich sehr schnell
auviolett, nach längerer Zeit dann grün. Dieses letztere
schieht auch mit dem aschfarbig-rosa Papier. Wenn die
ewässer organische Substanzen enthalten, dann wird das
alvenblumenpapier entfärbt und dasselbe geschieht auch
it dem rothen Lakmuspapier. Die Empfindlichkeit des
uen Reagens ist viel grösser als die des Lakmus- und
ırcumafarbstoffs; in bewohnten Räumen, in denen die bei-
n letztern unverändert bleiben, färbt sich Malvenpapier
äulich violett.

Auch in salpetrigsauren Salzen färbt sich das Malven-
pier schneller violett, als der Jodkaliumkleister reagirt,
d der Verf. hat dadurch festgestellt, dass in jedem destil-
ten Wasser salpetrigsaure Salze enthalten sind. Nicht
os wenn die salpetrigsauren Salze alkalisch sind, sondern
lbst in sauren Lösungen tritt die violette Färbung des
alvenpapiers ein. Wenn man z. B. Regenwasser mit so
el verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass darin blaues
kmuspapier violett wird, so wird es auch das Malven-
pier, wenn aber die Säure stark vorwaltet, dann wird auch
s Malvenpapier roth.

In den thierischen und pflanzlichen Säften färbt sich
s Malvenpapier durchschnittlich violettblau, selbst wenn
mit Schwefelsäure angesäuert blaues Lakmuspapier rö-
eten, oder wenn sie dieses von Haus aus thaten, wie z. B.
r Saft der Zwiebeln und der Runkelrüben.

---

9) Ueber den Phenyläther.

Die Zersetzung des bei der Destillation des benzoësau-
n Kupferoxyds enstehenden flüssigen Nebenproducts durch
hwefelsäure lieferte bekanntlich (s. d. Journ. LXII, 203)
ne gepaarte Schwefelsäure und einen festen Kohlenwas-
rstoff, für dessen Zusammensetzung List u. Limpricht
e Formel $C_{12}H_4$ gaben, die aber schon Gerhardt in

$C_{12}H_5$ zu ändern vorschlug. I
Pharm. CXXV, 328) findet di
Kohlenwasserstoffs so übereins
ihm beschriebenen Phenyls (A
er denselben ohne Bedenken f
da auch List-Limpricht's
mit ihrer eignen Formel übere

Die gepaarte Schwefelsäur
richt für Phenylschwefelsäure
Zweifel rücksichtlich ihrer Ide
über etwas Phenyläther, der v
selbst dargestellt war, verfüge
denselben zur Wiederholung d

Beim Uebergiessen des Ph
Schwefelsäure entsteht sofort
scheidung des krystallinische
nicht zu viel Schwefelsäure un
werden. Die braune dickflüssig
dünnt und vom Kohlenwassers
Absättigung mit kohlensaurem
Salzlösung, aus der sich anfang
von anscheinend phenylschwef
nachher aber reichlichere Me
Salzes, welches bei seiner wi
schliesslich ein fein krystallinis
lösliches Pulver darstellt. Die
chlorid, während das unreine S
dig, selbst in verhältnissmässig
steht bei 120° aus $C_{24}H_8Ba_2S_4$

C	30,28	
H	2,00	
Ba		29,15

Es scheint also eine Disulf
dicals $C_{12}H_4$ des Benzidins zu
Phenyläthers veranschaulicht s
Gleichung:

$2.C_{24}H_{10}O_2 + 4.\dot{H}\ddot{S} = C_{24}H_{10}$

Diese Säure unterscheidet s

schwefelsäure nur durch 1 At. Wasserstoff, was bekanntlich durch die Analyse nur schwer zu entscheiden ist. Sie ist neben dem Phenyl und der aus diesem sich bildenden Sulfosäure das einzige Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenyläther; denn die in den Mutterlaugen des Barytsalzes vorhandene kleine Menge Benzoësäure rührt von einer Verunreinigung des ursprünglichen Destillationsproducts an benzoësaurem Phenyloxyd her.

---

10) Ueber Propylverbindungen.

Den durch Zersetzung des oxalsauren Propyläthers durch Ammoniak darstellbaren Propylalkohol hat N. Erlenmeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 305) durch Einwirkung feuchten Silberoxyds auf Propyljodür zu gewinnen versucht und das Resultat erhalten, dass sich dabei Propyläther und Propylen neben Propylalkohol bilden.

Es wurden gleiche Aeq. Silberoxyd und Propyljodür im Wasserbade so lange erhitzt, bis das im aufrecht stehenden Kühler Verdichtete nicht in Tropfen, sondern in Streifen herabfloss. Das während der Operation entweichende Gas wurde in einem grossen Ballon aufgefangen und mit Bromgas behandelt. Hierbei entstand ein schweres Bromür, welches bei 140° zu sieden begann und roh (blos von überschüssigem Brom befreit) 15,52 p.C. Kohlenstoff und 2,2 p.C. Wasserstoff enthielt. Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen dem Aethylen- und Propylenbromür; da ausserdem bei Behandlung des C_6H_6 mit Brom oft mehr $C_6H_5Br_3$ als $C_6H_6Br_2$ entsteht, so hält der Verf. es ausser Zweifel, dass obiges Gas Propylen war.

Der Kolbeninhalt von der Digestion des Propyljodürs mit Silberoxyd enthielt über dem Jodsilber zwei Schichten Flüssigkeit und wurde nach Zusatz von Wasser bei 100° destillirt. Das Destillat in der Vorlage bestand aus einer obern leichtbeweglichen, nach Pfeffermünzöl riechenden Schicht und einer schwereren unteren, die sich mit Wasser trübte und noch mehr von der erstern lieferte. Die leichtere Schicht, mit Wassser gewaschen und über Chlorcalcium

getrocknet, ging bei der Destillation zwischen 60° und 62° über und wies sich als Propyläther aus: $C_{12}H_{14}O_2$. Die untere Schicht war ein eigenthümliches Hydrat des Propylalkohols $C_{12}H_{18}O_6 = 2(C_6H_8O_2) + 2\dot{H}$, welches selbst der entwässernden Wirkung des kohlensauren Kalis und wasserfreien Kupfervitriols widerstand, bei 80° überdestillirte und in der Analyse das Missverständniss erregte, als ob es Aethylalkohol wäre. Erst nach längerer Behandlung mit wasserfreiem Kupfervitriol, stieg der Siedepunkt auf 82°, doch zeigte die Analyse immer noch beinahe 5 p.C. zu wenig Kohlenstoff, so dass schliesslich die Darstellung eines Jodürs mit 89° Siedepunkt und dem spec. Gew. 1,714 bei 16° aus demselben die Zweifel über die Identität mit Propylalkohol lösen musste. Berthelot's Propylalkohol aus Propylen dargestellt, kocht bei 81—82° und scheint mit dem des Verf. identisch, beide mit dem Chancel's nur isomer zu sein. Als der Verf. seinen Propylalkohol mit der dem Wassergehalt desselben entsprechenden Menge Natrium destillirte, ging er bei 85,5° über, das Destillat aber, nach 4 Wochen untersucht, hatte die Zusammensetzung des Aethylalkohols.

---

11) Ueber die Erucasäure.

Die noch zweifelhafte Stellung der Erucasäure im System hat R. Otto (Ann. d. Chem. CXXVII, 182), durch einige Versuche festzustellen unternommen.

Bekanntlich hat Websky (s. dies. Journ. LVIII, 461), an seiner Brassiasäure, die Städeler (ib. LXI, 375) für Erucasäure erklärte, die Beobachtung gemacht, dass sie mit salpetriger Säure in eine isomere Modification übergehe und daraus geschlossen, dass sie der Oelsäure homolog sei, demnach die Zusammensetzung $C_{44}H_{42}O_4$ besitzen möge.

Diese Formel, welche auch mit Websky's Analysen wohl vereinbar ist, hat Otto durch Analysen der aus dem Oel von Sem. Eruc. dargestellten fetten Säure in Uebereinstimmung mit den ältern Untersuchungen St. Darby's bestätigt, sowohl durch Analysen der freien Säure als auch

res Barytsalzes. Dagegen ist es ihm nicht gelungen, durch lpetrige Säure eine isomere Modification der Säure herizuführen, vielmehr bleibt deren Schmelzpunkt 34° unverdert. Es bleibt demnach unentschieden, wie die Beochtung Websky's über diesen Punkt mit der des Verfs. Einklang zu bringen sei.

Wäre die Erucasäure ein Glied der Oelsäurereihe, so üsste man erwarten, dass sie beim Schmelzen mit Kaliydrat unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Araiinsäure zerfiele, die letztern beiden Verbindungen konnte ›er der Verf. im Rückstande nicht nachweisen.

---

12) Bleisalze organischer Säuren.

In der Absicht, die durch Metalle im äussersten Falle setzbaren Atome Wasserstoff in organischen Säuren zu mitteln, hat R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 75) in derselben Weise wie Krug (Zeitschr. f. gesammte aturwiss. 1861) Bleisalze mehrerer Säuren dargestellt, inem er überschüssigen Bleiessig mit der nahezu neutralirten Säure längere Zeit kochte und den Niederschlag mit isgekochtem Wasser decantirend auswusch. Das Resultat iner Versuche stimmt mit dem Krug's überein.

Die *Aepfelsäure*, deren Constitution der Verf. wahrscheinh als $\left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ ansieht, liefert ein Bleisalz von der Zummensetzung $C_8H_2Pb_4O_{10} + 2\dot{H}$ (bei 100°). Es ist norph, leicht in Salpetersäure, schwer in Essigsäure slich.

Die *Maleinsäure* gab ein krystallinisches Salz, welches i 100° wasserfrei ist und aus $C_8H_2Pb_2O_8 + 2\dot{P}b$ besteht.

Die *Fumarsäure* gab ein amorphes Salz $C_8H_2Pb_2O_8$ 2$\dot{P}$b, welches bei 100° noch 2 $\dot{H}$ enthält und dieses bei 0° verliert.

Die *Citronensäure* bildet ein amorphes in Salpetersäure d Essigsäure lösliches Salz $C_{12}H_4Pb_4O_{14}$, welches bei 100° $\dot{H}$ enthält, bei 200° wasserfrei ist und dann nach Behand-

lung mit Schwefelwasserstoff unverändert Citronensäure liefert. Darnach ist die Citronensäure 4 basig. — Ausserdem erhielt der Verf. noch ein Salz von der Formel $C_{12}H_4Pb_4O_{14}+$ $+\dot{P}b$, welches bei 150° C. $3\dot{H}$ verliert.

Die *Aconitsäure* gab ein amorphes Salz $C_{12}H_3Pb_3O_{12}$ $+2\dot{P}b$, welches bei 100° noch $2\dot{H}$ enthält, bei 150° wasserfrei wird.

Die *Itaconsäure* liefert anscheinend Gemenge, aber auch ein Salz, welches sich der Formel $C_{10}H_4Pb_2O_8+2\dot{P}b$ nähert.

Die *Citraconsäure* giebt ein krystallinisches Salz, bei 100° $+ C_{10}H_4Pb_2O_8+2\dot{P}b$, leicht in Salpetersäure, schwer in Essigsäure löslich.

Die *Mesaconsäure* gab kein basisches Salz, sondern anscheinend eine Verbindung von mesaconsaurem mit basisch essigsaurem Bleioxyd.

---

13) Ueber die Glykolsäure.

Die schon von Würtz und Kolbe ausgesprochene Vermuthung, es scheine zwei isomere Glykolsäuren zu geben, hat E. Drechsel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 150) der experimentellen Prüfung unterzogen und glaubt in den Resultaten seiner Versuche in der That eine Bestätigung gefunden zu haben.

Er stellte die Glykolsäure nach Lautemann's Verfahren aus 500 Th. Weingeist von 10 p.C. und 440 Th. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. dar, befreite das Gemenge von glykolsaurem, glyoxylsaurem Kalk und Glyoxal von den beiden letztern durch Kochen mit Kalkmilch, entfernte allen Kalk und band die Glykolsäure an Bleioxyd, dessen wässrige Lösung nahezu vollständig mit Schwefelsäure zersetzt wurde. Schliesslich zog er die zur Krystallisation eingedampfte Masse mit Aether aus, dampfte das Extract zur Trockne, löste nochmals in Aether und liess krystallisiren. Dabei schieden sich regelmässig grosse Krystalle der Glykolsäure von der Zusammensetzung $C_4H_4O_6$ (über Schwe-

felsäure getrocknet) ab. Ihre Eigenschaften waren folgende: stark saurer Geschmack, Schmelzpunkt 78—79° C., leichte Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether. An trockner Luft beständig, in feuchter zerfliesslich, liefert die zerflossene Masse an trockner Luft wieder Krystalle.

Die Krystallisirbarkeit aber ausnehmend grosse Zerfliesslichkeit besitzen unter den auf verschiedenen Wegen dargestellten Glykolsäuren folgende: die aus der Tartronsäure (s. dies. Journ. LXII, 57), aus dem Glykol (Würtz), aus der Monochloressigsäure (s. dies. Journ. LXXIV, 183) und aus der Oxalsäure (Schulze, chem. Centralbl. 1862). Als Syrup wurde sie erhalten von Socoloff und Strecker aus der Hippursäure und von Cloëz aus den Mutterlaugen des Knallquecksilbers.

Erhitzt man die Glykolsäure über 100° C. so siedet sie, die Temperatur steigt, es geht wässrige Säure über und bei 150° eine ölige Flüssigkeit, die an der Luft allmählich zu zerfliesslichen Krystallen erstarrt. Schmilzt man die Glykolsäure längere Zeit im Wasserbade, so verwandelt sie sich in einen nicht mehr krystallisirenden Syrup, der sich mit Wasser kaum mischt und an Aether nur wenig abgiebt. Es scheint derselbe ein Gemisch von Glykolsäurehydrat und -Anhydrid zu sein, denn in kochendem Wasser löst er sich und giebt dann mit Metalloxyden dieselben Salze wie die krystallisirte Säure.

Das *Zinksalz* enthält 2 At. Wasser $\dot{Z}nC_4H_3O_5 + 2\dot{H}$, die bei 130° weggehen.

Das *Bleisalz* der krystallisirten Säure bildet monoklinische Prismen, das der syrupsartigen nicht genau bestimmbare Prismen; das erstere löst sich in 33,1, das zweite in 35,9 Th. Wasser von 15° C.

In den *Silbersalzen* scheint eine Abweichung darin zu liegen, dass das der syrupartigen Säure sehr leicht zersetzbar ist, während das der krystallisirten Säure $\dot{A}gC_4H_3O_5 + \dot{H}$ leicht und gut krystallisirt.

Mit Ausnahme der letzten Differenz ist also die Annahme zweier isomeren Glykolsäuren nur auf die Krystallisirbarkeit und Nichtkrystallisirbarkeit der freien Säuren



14) Ueber Hipparaffin un

Die Zersetzung der Hippursäure und Schwefelsäure lieferte J. **Maier** Pharm. CXXVII, 161) neben dem v beschriebenen Hipparaffin ein andere welches der Verf. *Hipparin* nennt.

Wenn das Product der Einwirk waschen mit Wasser durch Alkohol e stige Lösung verdunstet und die beig und Hippursäure mit Sodalösung ent kochendes Wasser unter Hinterlassun Hipparin aus und dieses scheidet sic grossen seideglänzenden weissen Nade bei 45,7° C., erstarrt bei 20°, brennt l Weingeist, Aether und kochendem W steht aus $C_{16}H_{9}NO_{4}$.

Das Hipparaffin hat der Verf. eb fügt aber zu den von **Schwarz** ang ten nichts Neues hinzu.

Die Reihe der intermediären Zer der Hippursäure, ehe sie in Benzoësä sind nun folgende:

$C_{18}H_{9}NO_{6}$ Hippursä

$C_{\ }H_{\ }NO_{\ }$ Hipparin

XLIX.
Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins.

Von

Dr. O. Lindenmeyer.

uszug aus d. Inaugural-Dissertation d. Verf. Tübingen, Aug. 1863.)

Das Cholesterin hat trotz der Leichtigkeit, mit welcher in völlig reinem Zustande gewonnen werden kann, viele hwierigkeiten hinsichtlich seiner Bildungs- und Zersetzungsise im thierischen Körper, sowie hauptsächlich seiner mischen Constitution geboten.

Sein Vorkommen ist ein ausserordentlich verbreitetes, es abgesehen von den Steinen, welche sich so häufig in menschlichen Gallenblase vorfinden, auch als constanter standtheil der Galle des Menschen und aller Thiere, Blutes, des Nervenmarkes, der Transsudate, des Eiters l des Eidotters bekannt ist. In älteren Transsudatanamlungen in verschiedenen Körperhöhlen findet es sich krystallisirtem Zustande in den Flüssigkeiten schwimmend l oft so reichlich, dass die ganze Masse einen Brei darllt. Ebenso tritt es im Smegma und den Balggeschwülr der Haut und in den Residuen alter Exsudate und fetteter Gewebe, käsiger Tuberkelmasse auf, besonders atlich erkennbar bei gewissen Linsenstaaren in der Subnz der Linse selbst. — Die Fette des Fettgewebes entten dagegen kaum Spuren davon im normalen Zustande, s man sich durch die Untersuchung dieser Fette im Poisationsapparat überzeugen kann; während es andererts in allen Fällen die Amyloidensubstanzen begleitet, soit diese in der Beziehung Gegenstand der Untersuchung ren.

Ueber die Bildung des Cholesterins ist etwas Sicheres cht ermittelt, doch spricht das stete Vorkommen desselben eiweissreichen Flüssigkeiten, sowie sein constantes Aufeten in der Galle mit aller Bestimmtheit für die Entsteng des Cholesterins aus Eiweisstoffen. Man findet gerade

diejenigen alten Flüssigkeitsa
cele oder Ovarialcysten mit e
sel oder gar Knochenkapsel u
Capillaren in den Wandunger
nimalen Austausch mit dem E
reich an Cholesterin, und es
denken, dass das hier abgela
hereingekommen sei, als man
sion dieses Körpers überhaupt
hat, im Gegentheil das mit de
Cholesterin wenigstens grosser
der aufgenommen wird.

Wie nahe die Bildung de
Zersetzungen der Eiweisskörp
muss, wird sehr deutlich wi
deckungen Beneke's*) erwi
Thieren allein vindicirte Chol
verschiedener Samen als Er
kennen lehrten. Auch hier fi
in Begleitung grosser Quantit
das constante Vorkommen des
reiner Fleischnahrung lässt
wohl zu. — So sicher es aber
Cholesterin seinen Ursprung a
so lässt sich doch über die A
noch keine Andeutung finder
Bildung eine sehr langsame
Behauptung, dass das Choles
des Myelins finde, nicht in a
menten findet sich kein, in
Ovarialcysten höchstens Spur
doch das häufige gemeinsame
Bedeutung, und es wäre imm
lesterin aus diesem Körper si
Ich stellte eine grössere

*) Beneke, Studien über das
die Function von Gallenbestandthei
lichen Organismen. Giessen 1862.

Gallensteinen dar, nach der allgemein angewandten Methode: durch Auskochen der gepulverten mit Wasser wiederholt gewaschenen Gallensteine mit Alkohol, Abfiltriren und Auspressen des beim Erkalten ausgeschiedenen Cholesterins, nochmaliges Kochen mit ätzkalihaltigem Alkohol und Auswaschen nach dem Erkalten mit Alkohol und Wasser.

Hinsichtlich der Lösungsverhältnisse wurde nur das Verhalten zu Chloroform untersucht. Es zeigte sich, dass 1 Theil Cholesterin in 6,650 Th. Chloroform bei +20° C. löslich ist.

Wie Prof. Hoppe es beschrieben, zeigt das Cholesterin eine nicht unbedeutende linksseitige Circumpolarisation. Eine neue Bestimmung nach der Broch'schen Methode ergab bei einer 10 Grm. Cholesterin in 100 C.C. Lösung (in Steinöl) und bei einer zweiten von 7,941 Grm. in 100 C.C. Lösung (in Aether) folgende spec. Drehungen für die einzelnen Fraunhofer'schen Linien:

B.	C.	D.	E.	b.	F.	G.
20,63°	25,54°	31,59°	39,91°	41,92°	48,65°	62,37°.

Da die specifische Drehung des Cholesterins nicht abhängig von Temperatur und Concentration ist, so hat dieselbe besondere Wichtigkeit für den Nachweis und die quantitative Bestimmung dieses Körpers in Gemengen, aus denen seine völlige und quantitative Isolirung bis jetzt noch geradezu zu den Unmöglichkeiten gehört hat. So gelingt es im Leberthran, im Mandelöl, sowie in verschiedenen anderen Flüssigkeiten das Cholesterin schnell zu bestimmen; und es kann diess zugleich zur Unterscheidung dieser Oele von anderen, als Mohnöl, Sesamöl, Olivenöl, Rapsöl etc., benutzt werden, da diese keine Linksdrehung zeigen.

Die Circumpolarisation sollte nun auch benutzt werden, um zu prüfen, ob bei der Ausbildung der Samen eine Zunahme des Cholesterins in denselben sich zeige. Es wurden zu diesem Zweck die noch grünen unreifen und ebenso die reifen Erbsen derselben Varietät und auf demselben Acker gewachsen, in der Weise verglichen, dass dieselben gezählt, gewogen und zerstossen mit ätherhaltigem Alkohol mehrmals ausgezogen, ausgepresst, die Extracte abgedampft

und der Rückstand mit Aet
wurde. Der abgehobene Aetl
kohle möglichst entfärbt, der
stand in wenig ätherhaltige
Ventzke'schen Saccharomet
Chlorophyllgehalts entfärbten
Erbsen leichter, als die der
Farbstoff durchaus nicht an
Die Untersuchung ergab das u
Flüssigkeiten nicht unbedeut
durch die Anwesenheit einer
räthselhaft ist. Es musste weg
dernisses ein anderer Weg ein

Die Flüssigkeiten wurden
etwa ¾ Stunden im Kochen erl
dunstet, der Rückstand in W
mehreren Portionen Aether zu
der Aether abgegossen war,
ren das Cholesterin nur mit g
Farbstoffs verunreinigt. Dur
Mengen kalten Alkohols kann
gung leicht entfernt und das
sterin getrocknet und gewogen

Dasselbe zeigte im Sole
eine Drehung, welche eine spe

(α)j = -

berechnen lässt.

Diese specifische Drehung
für gelbes Licht bei dem a
Cholesterin überein, dass sie
tigen Beitrag zur Bestimmung
schen Substanzen und des aus
liefert.

Die Untersuchungen waren
von Erbsen angestellt und von je
2500 Grm. nahestehende Quant
viele unreife verwendet worden

Es zeigten dabei

	von der ersten Sorte:		von der zweiten Sorte:	
	die Unreifen.	die Reifen.	die Unreifen.	die Reifen.
Wasser	62 p.C.	10,52 p.C.	63,36 p.C.	15,85 p.C.
Feste Substanz	38 „	89,48 „	36,64 „	84,15 „

Es fand somit in der zweiten Hälfte der Reifezeit eine Vermehrung statt, die für die feste Substanz der Erbse überhaupt betrug:

Bei der ersten Sorte:	Bei der zweiten Sorte:
51,48 p.C.	20,51 p.C.

Der Gehalt dieser festen Snbstanz von Cholesterin betrug:

Erste Sorte:		Zweite Sorte:	
Bei den Unreifen.	Bei den Reifen.	Bei den Unreifen.	Bei den Reifen.
0,026	0,051	0,024	0,059

Es betrug somit die Vermehrung des Cholesterins während der Periode des Reifens:

Erste Sorte:	Zweite Sorte:
0,025 p.C.	0,035 p.C.

Noch anschaulicher werden diese Verhältnisse, wenn man sie auf die einzelne Erbse oder der Kürze der Zahlen wegen auf 1000 Stück berechnet.

Für 1000 Stück Erbsen beträgt das Durchschnittsgewicht:

	Erster Sorte:		Zweiter Sorte:	
	Unreife.	Reife.	Unreife.	Reife.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
der festen Substanzen	190	255	289,5	341
des Cholesterins	0,051	0,133	0,075	0,200

Es ergiebt sich also aus diesen Untersuchungen, dass die Bildung des Cholesterins in einer früheren Periode der Ausbildung des Samens beginnend, erst in der Nähe der Reife ihre Höhe erreicht; und zwar ergiebt sich aus letzteren Werthen die ausserordentliche Zunahme des Cholesterins, welche beim Reifen in der ersten Sorte $\frac{3}{5}$ des ganzen Cholesteringehalts, bei der zweiten $\frac{5}{8}$ desselben entstehen liess, während die Zunahme der übrigen festen Substanzen in einer bei weitem geringeren Höhe blieb. — Was nun noch die Methode der Untersuchung betrifft, so stellt es sich

heraus, dass wegen des erwähr
die Circumpolarisation hier vo
ist. Ebensowenig ist aber a
empfehlen*).

Nach den bei meiner Ar
dürfte Folgendes wohl die sic
abgeben:

Die Samen werden fein
ein Viertel seines Volums Aet
den macerirt, hierauf ausgepr
hol, der ein Achtel seines Vol
den lang extrahirt und abge
wird nach Befinden noch eini
vereinigten Auszüge abdestilli
Wasser aufgenommen und mi
tionen Aether geschüttelt und
ätherische Lösung wird jetzt
mit alkoholischer Kalilauge ei
hierauf zur Trockne verdunste
Wasser aufgenommen und wie
geschüttelt. Die klar abgezo
hinterlassen nun das Cholest
Aethers mit einer geringen Be
stoffes, der durch Waschen m
entfernt wird.

Natriumcho

Obwohl durch die ausgez
vreul's**) die Zusammenset
seine wichtigsten Eigenschafte
mittelt waren, blieb doch die
räthselhaft, bis zuerst von Ge
gesprochen wurde, das Cholest
Gerhardt ging jedoch nicht

*) Benecke, Studien etc.
**) Ann. de Chimie XCV.
***) Gerhard, Traité de Chim
†) Ann. de Chim. et Phys. Ser

ihm diese Vermuthung auf und ermittelte, dass man Verndungen des Cholesterins mit organischen Säuren darellen könne, analog den Verbindungen der einatomigen lkohole.

Später fand Planer*), dass durch Einwirkung von nosphorsuperchlorid auf Cholesterin ein chlorhaltiger kryallinischer Körper erhalten werde, der nach Eigenschaften id Zusammensetzung als Chlorid des Cholesterinradicals $_{26}H_{43}Cl$ angesehen werden könne.

Während nun die Untersuchungen von Berthelot id Planer nach der einen Seite hin, nämlich in Hinsicht r Verbindungen mit Chlor oder Säuren die Aehnlichkeit s Cholesterins mit Alkoholen dargethan hatten, blieb doch s jetzt die andere Seite der allgemeinen Eigenschaften r Alkohole: ihre Aufnahme von Metallen an die Stelle n Wasserstoff noch ununtersucht. — Es gelang mir, die ɜrbindung des Cholesterins mit Natrium als eine schön ystallisirende Substanz darzustellen und zu isoliren.

Rectificirtes Steinöl wurde mit blanken Natriumstücken ɜhen gelassen, so lange Spuren von Gasentwickelung zu merken waren und dann in völlig getrockneten Apparas abdestillirt. Im Destillat wurde sorgfältig getrocknetes ıolesterin bis zur Sättigung gelöst, unter Steinöl gereinigr Natrium eingetragen und bei gewöhnlicher Temperatur ɜhen gelassen. Es stellte sich bald H-Entwickelung und ldung eines weissen festen Ueberzugs über die Natriumıcken ein. Dieselben mussten häufig durch Schütteln von befreit werden. Sobald sich nach längerem Stehen in Ueberzug mehr bildete, wurde abfiltrirt, zwischen iesspapier und Ziegelsteinen, die zuvor scharf getrocknet ıren, gepresst und über SO_3 stehen gelassen bis zum Geauch. — Aus wasserfreiem Chloroform kann das in feinen ıdeln krystallisirende Natriumcholesterylat umkrystallisirt ɜrden, doch ist es darin sehr leicht löslich und scheidet h, wenn die concentrirte Lösung in Eis gesetzt wird, in sselben feinen seideglänzenden Nadeln aus, wie bei der ɜdung in Steinöl. (Auch das Cholesterin selbst krystalli-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. CXVIII.

sirt, wasserfrei, aus Chloroform
nen Nadeln. Durch Wasser wi
nur langsam zersetzt, da sie d
mählich bekommt übrigens das
lische Reaction. Giesst man s
erfolgt die Zerlegung sehr schn

Erhitzt schmilzt das Natriu
und zersetzt sich bei +180° C

Die Analyse gab folgende

I. 0,2560 Grm. Substanz gabe
0,7427 Grm. CO_2.

II. 0,2160 Grm. Substanz gabe
0,6278 Grm. CO_2.

III. 0,2102 Grm. Substanz gabe

IV. 0,3508 Grm. Substanz gabe

Hieraus ergeben sich:

	Berechnet.	
C_{26}	79,19 p.C.	79,1
H_{43}	10,91 „	11,1
Na	5,84 „	—
O	—	—

Der Natriumgehalt wurde
funden, wohl wegen Combinatio
gen Verflüchtigung beim Verkol
felsauren Salzes und der sch
Spuren von Steinöl.

Essigsaures C

Das Natriumcholesterylat
chlorid unter mässiger Bräunu
Verbindung, die nach Abscheid
lesterins durch wiederholtes
Aether gelöst wurde und dara
sation in moosähnlichen Form
Krystalle geben mit alkoholisc
Trockne verdunstet und mit W
bar essigsaures Kali daran ab
rückbleibt und aus kochendem
den gewöhnlichen Tafeln ersch

nommen werden, dass die oben erwähnten moosartigen Krystalle aus essigsaurem Cholesterin bestanden.

Cholesterylchlorid.

Nach Planer's Angabe wurde trocknes Cholesterin mit Phosphorsuperchlorid behandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur aber, wie Planer angiebt, erhielt ich nach 3 Stunden noch keinerlei Einwirkung, dagegen erfolgte dieselbe sofort beim Erwärmen auf + 33° C. und setzte sich nun von selbst fort. Es wurde nun zur Entfernung der reichlich auftretenden ClH und des grösseren Theils von Phosphoroxychlorid mehrere Stunden auf einer Temperatur von + 90 bis 100° C. erhalten und nun mit Wasser mehrmals ausgekocht. Es hinterblieb eine reine Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte und in Aetherweingeist von starkem Aethergehalt sich völlig löste. Bei langsamer Verdunstung aber setzten sich jetzt zwei verschiedene Körper ab, der eine farblos krystallinisch, der andere amorph, braun und harzartig. Beide konnten durch kochenden absoluten Alkohol, worin nur der krystallisirte Körper sich löste, getrennt werden. Beim Erkalten des von dem braunen Rückstand abgegossenen Alkohols schoss das Cholesterylchlorid in nadelförmigen Krystallen an, welche noch schöner aus einer ätherweingeistigen Lösung erhalten wurden. Da Planer den Körper schon analysirt hatte, beschränkte ich mich auf eine Chlorbestimmung: 0,322 Grm. Substanz gaben 0,1395 Grm. AgCl.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	9,09 p.C.	10,7 p.C.

Der gefundene Ueberschuss an Cl dürfte von einer kleinen Beimengung des ebenfalls stark Cl-haltigen braunen Körpers herrühren, dessen Analyse ich wegen Zeitmangel umgehen musste.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde auch hier eine Zerlegung in der Art erreicht, dass sich nach dem Verdunsten auf dem Wasserbad und Behandeln des Rückstandes mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol in ersterem KCl und in letzterem die Krystalle des Cholesterins unzweifelhaft nachweisen liesen.

Chol

Natriumcholesterylat
valentverhältniss in einer
Tage lang auf + 100° C.
stallinische Masse erhalten,
behandelt an ersteres nach
rend der Aether den Rest
ätherischen Lösung krystal
per, dessen Krystalle beim
constanten Wasserverlust
mehrere Analysen gemacht,
durchaus nicht mit der
übereinstimmen, sondern n
Schmelzpunkt 141° C.

Es wurde nun noch
äthers versucht durch Beh
mit dem oben beschriebe
schmolzenen Röhren bei
Behandlung wurde die Röh
und Aether behandelt und
natrium geprüft, das sich

Die in Aether gelöste
Entfernung von anhängend
gekocht. Ein Theil der
Alkohol unlöslich und blieb
stehen. Nachdem der A
wurde sie in Aether gelöst
sten eine dem Cholesterin
Die Krystalle schmolzen
punkt, welcher mehrmals
wurde, unterscheidet dies
Sicherheit vom Cholesterin
Substanz, welche zuerst
wurde (s. oben) und doch
mensetzung des Cholestery

War es mir auch jetzt
ten Körper zu analysiren,
lich durch die Darstellung

Ansicht, dass das Cholesterin ein einatomiger Alkohol sei, damit weiterhin bestätigt ist.

Es ist diess der erste Repräsentant dieser Classe, der sich im Thierkörper und in Pflanzen fertig gebildet vorfindet. — Die immer fortschreitende Aufklärung seiner Constitution lässt hoffen, dass auch die Art seiner Bildungsweise bald aus dem Reiche der Räthsel verschwinden werde.

L.
Ueber Essigsäure-Cholesterin.

Von

Dr. O. Lindenmeyer.

Beneke hat kürzlich (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXVII, 105) auf die Löslichkeit des Cholesterin in heissem Eisessig aufmerksam gemacht und dabei angegeben, dass bei dem Erkalten der Lösung das Cholesterin sich in Krystallen wieder ausscheide, welche von den bekannten Krystallen des Cholesterins $C_{26}H_{43}O, H_2O$ verschieden sind. In der Meinung, dass die sich unter solchen Verhältnissen abscheidenden Krystalle mit denen des wasserfreien Cholesterins, wie man sie beim Erkalten des geschmolzenen oder im heissem Steinöl gelösten entwässerten Cholesterins erhält, identisch sein möchten, veranlasste ich Herrn Dr. Zalesky aus Charkow, die aus der Eisessiglösung ausgeschiedenen Krystalle einer Untersuchung zu unterwerfen. Es zeigte sich, dass das Cholesterin von kochendem Eisessig in sehr reichlicher Quantität gelöst wird und die gesättigte Lösung beim Erkalten zu einer krystallisirten Masse völlig erstarrt. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als vierseitige oft ziemlich lange dünne Nadeln, man konnte sie jedoch nur in Eisessig untersuchen, denn selbst in stärkstem Alkohol wurden sie bald undurchsichtig und verschwanden allmählich, während sich reichlich Tafeln des wasserhaltigen Cholesterins ausschieden.

Die zwischen Papier aus
licher Temperatur getrocknet
etwa 110⁰ zu einer klaren Fl
Essigsäure abdestillirte. Gew
trocknet gaben 12,7 p.C. und

I. 2,477 Grm. Substanz
II. 0,211 „ „

Die zurückbleibende Mas
des Cholesterins und stimmte i
Körper überein.

Es kann hiernach wohl
dass diese Krystalle eine Ver
Essigsäure darstellen, nämlic
also in diesen Krystallen die
gewöhnlichen krystallisirten C
Aequivalent vertritt, ohne das
isomorph zu sein scheinen. N
diese Verbindung 13,9 p.C. an
Essigsäure aus ihr ausgetriebe
die obigen Bestimmungen zien
seren Quantitäten der Verbind
säure durch Verdampfen völlig
längerem Erhitzen sich etwas
bilden.

Wahrscheinlich beruhen d
in Buttersäure oder Baldriansä
achtet hat, auf der Bildung an
sind vielleicht diese Verbind
jenen Säuren recht anwendba
beim Erhitzen die Säuren in
als diess auf anderen Wegen

Nach einigen vorläufigen
alkohol gegen Eisessig ein d
halten.

LI.
Ueber Auffindung von Pikrotoxin*).

John W. Langley theilt über diesen Gegenstand Folgendes mit (Chem. News, Sept. 6, 1862):

Die Samen von *Menispermum Cocculus* enthalten mehrere besonders wirksame organische Substanzen. Eine von diesen, Pikrotoxin, ist ausserordentlich giftig und besitzt schon in geringen Dosen deutlich *giftige Eigenschaften*. Aus diesem Grunde und ferner weil der Zusatz von Kokkelskörnern zu gährender Maische den Brauer in den Stand setzt, eine grosse Quantität Malz, die er sonst gebrauchen müsste, zu entbehren, wurden dieselben in grosser Menge zur Verfälschung von Bier und Ale verwandt, so dass in England der Erlass eines Gesetzes gegen Verwendung von Kokkelskörnern zu diesem Zweck nöthig wurde. Während Eigenschaften und Zusammensetzung des Pikrotoxin seit lange bekannt sind, ist bis jetzt kein Verfahren bekannt gewesen, nach dem es sicher und genau entdeckt werden konnte; die einzige bisher zu seiner Entdeckung angewandte Methode war die Prüfung seiner Krystalle unter dem Mikroskop. Wenn man das Pikrotoxin, wie man es nach den gewöhnlichen Angaben für seine Darstellung erhält, einer Prüfung unterwirft, so findet man, dass es das Aussehen und viele Eigenschaften der Alkaloide besitzt, unter die es auch eingereiht wird; aber es unterscheidet sich von denselben in dem wesentlichen Punkte, dass es sich nicht mit Säuren verbindet; es zeigt im Gegentheil eine entschiedene Verwandtschaft zu Basen und verhält sich in vielen Beziehungen wie eine schwache Säure. Ferner unterscheidet es sich von den Alkaloiden auch darin, dass es nicht durch Aether aus alkalischer wässriger Lösung aufgenommen wird, während diess bekanntlich mit den organichen Basen geschieht, wenn ein Salz derselben durch Kali zersetzt worden ist; damit der Aether das Pikrotoxin aufnimmt, muss die Lösung nothwendigerweise entweder neutral oder sauer sein.

*) Vergl. dies. Journ. LXXXVII, 344.

Pikrotoxin ist in
Gegenwart von ein we
sich leicht in dem 6—8
Lösung mässig erhitzt
blech nimmt sie bei
liegenden Temperatur
deutlich und ganz vers
Zucker unter ähnliche
toxin besitzt, wie Zuck
per, die Eigenschaft,
„Es ertheilt zweifach-
Farbe“ (Gmelin). „
toxin reducirt schwefels
Diese Eigenschaft hat
stanzen gemein, als da
verlässlichere Probe be

Reibt man trockn
men und fügt einen Tr
keine wahrnehmbare V
alsdann eine starke Ka
sich der Mischung ein
und zwar nimmt sehr
lichen Farbenton an.
sten Spuren von Pikro
ist, sehr leicht entdeck
geringe Quantität, wie
Farbe sehr deutlich, i
schwefelsaurem Kali,
oder Schälchen liegt,
schlags werden alsdan

Bei Anwendung d
fähr 3—4 Mal so viel
fende Substanz beträgt
gebrauchen, als nöthig
Die Lösung von Kali o
und so viel zuzufügen,
felsäure ziemliche Alka

Andere kräftige
Resultat, aber nicht mi

Chlorgas über die angefeuchteten Krystalle, so lösen sie sich langsam auf, und giesst man alsdann die alkalische Lösung hinzu, so erhält man die nämliche Farbe: auch kann man chlorsaures Kali statt des salpetersauren anwenden: was sich jedoch der Anwendung des chlorsauren Kalis entgegenstellt, ist die Neigung desselben zu explodiren, wenn es mit der Säure in Berührung kommt.

Die zum Vorschein kommende Farbe ist jedoch nicht beständig, sondern verschwindet allmählich mit einer Schnelligkeit, die proportional der angewandten Substanz ist: aber falls irgend Pikrotoxin gegenwärtig ist, erscheint sie immer mit grosser Deutlichkeit, wenn man die Lösung des Alkalis zusetzt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Erzeugung dieser Farbe von einer Spur eines stickstoffhaltigen Körpers herrührt, welcher hartnäckig dem Pikrotoxin anhängt, da durch die Analyse Spuren von Stickstoff entdeckt werden können; aber dieser Körper widersteht durchaus kräftig allen Versuchen, ihn abzuscheiden, denn selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren hält das Pikrotoxin noch einen geringen Theil davon zurück. Vollkommen frei von Stickstoff kann es nur durch Auflösen in Kali und Fällen mit Säuren erhalten werden. So dargestellt sind seine Eigenschaften dieselben wie vorher, mit Ausnahme der Purpurfarbe, welche durch Oxydation und darauf folgende Behandlung mit Alkalien entsteht.

Dem Verf. ist gegenwärtig keine Substanz bekannt, welche unter den erwähnten Bedingungen diesen Farbenton giebt. Zwei giebt es indessen, die der Flüssigkeit eine braungelbe Farbe mittheilen, und wenn als Verunreinigung gegenwärtig, die Deutlichkeit der Reaction stören würden: nämlich Zucker und Strychnin; wegen des ersteren hatte man keine Unbequemlichkeit zu besorgen, da er bei dem gewöhnlichen zur Isolirung der Alkaloide angewandten Verfahren vollkommen abgeschieden wird; von dem letzteren wird das Pikrotoxin sehr vollständig getrennt, wenn man eine saure Lösung der beiden Körper mit Aether behandelt, wobei das Strychnin als Salz in Wasser gelöst bleibt, der Aether dagegen alles oder nahe alles Pikrotoxin aufnimmt. Zum Beweise dieses wurde folgender Versuch

gemacht: Ein Quart gewöhn
gleiche Theile getheilt; zum e
toxin und ein wenig Strychni
ändert gelassen, beide wurd
und mit Aether geschüttelt; d
ferten beim Verdunsten im er
sche Krystalle von Pikrotoxin
vermischt und vollkommen fre
Falle Extractivstoff allein. H
Schwefelsäure und salpetersa
ersteren Fall wurde die rothbr
ten fand keine Aenderung s
langen, ob geringe Quantität
tigkeit entdeckt werden könn
Pinte Ale gelöst und wie obe
Extract lieferte einen ausgezei
wesenheit des Giftes.

In einem anderen Falle
gifteten Katze seiner Content
von den Häuten des Magens
zogen werden konnte. Er w
und die Lösung zur Trockni
Wasser, auf den Rückstand g
und ein wenig organische Subs
mit Aether behandelt und die
wurde, erhielt man kleine Kry
bei ihrer Prüfung die charakt
ten. Eine Quantität animalis
Gift war und ebenso behandel
veränderung.

Bei Untersuchung einer
sollte sie zuerst angesäuert,
telt und der Verdunstungsrück
auf kleine prismatische Krysta
in der Kälte einige Tropfen S
ihrem gleichen Volumen Was
sich etwa vorhandene Alkaloid
Pikrotoxin nur so viel in Lö
denen Wasser entspricht (1

Wasser). Wenige Tropfen einer alkalischen Flüssigkeit werden die Krystalle auflösen, und wendet man alsdann Wärme an, so wird die Flüssigkeit zuerst gelb und bei stärkerem Erhitzen ziegelroth. Eine kleine Quantität auf einem Uhrglas mit salpetersaurem Kali und Schwefelsäure behandelt giebt eine Lösung, die durch Kali oder Natron alkalisch gemacht hellroth wird.

LII.

Zersetzungsproducte der Harnsäure.

In einer umfangreichen Mittheilung hat A. Baeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 1 u. 199) die Resultate seines Studiums über mehrere Zersetzungsproducte der Harnsäure veröffentlicht, welche nun eine klarere Einsicht in die Constitution dieser Säure und mehrerer schon seit längerer Zeit bekannter Abkömmlinge von ihr gestatten. Unter den letzteren waren zwei, die Pseudoharnsäure und die Hydurilsäure, theils vom Verf. in Gemeinschaft mit Schlieper, theils von letzterem allein untersucht; über diese theilt der Verf. nun Ausführlicheres mit.

Pseudoharnsäure. Da die Versuche Liebig's und Wöhler's, Harnsäure durch Synthese aus Cyansäure und Uramil darzustellen misslungen waren, so versuchte es der Verf. mit Schlieper, dieselbe durch Einwirkung des cyansauren Kalis in concentrirter wässriger Lösung auf Uramil zu gewinnen. Dabei entstand zwar das Kalisalz einer der Harnsäure ähnlichen Säure, aber nicht der Harnsäure, sondern der Pseudoharnsäure. Man scheidet diese aus dem in Kalilauge gelösten Kalisalz durch Salzsäure aus und erhält sie in weissen geschmacklosen Prismen, die bei 160° nichts an Gewicht verlieren, sehr schwer in Wasser sich lösen und aus $C_{10}H_6N_4O_8$ bestehen. Sie enthalten also die Ele-

mente von 2 At. Wasser mel
Kalisalz entsteht auf folgende

$$C_8H_5N_3O_6 + KC_2N$$
Uramil.

Die Pseudoharnsäure lös
und zersetzt deren Carbonate
Schwefelwasserstoff und ande
nicht angegriffen, von oxydire
und Alloxan zerlegt:

$$C_{10}H_6N_4O_8 + 2O = C_4$$

Mit Bleisuperoxyd in Wasser
säure, Oxalsäure, Harnstoff
erhält man entweder direct od
eines cyansauren Salzes mit
Wasser meist spärlich und v
in Cyanmetalle.

Das *Kalisalz*, $C_{10}H_5KN_4O$
luminöse Blättchen, die erst b
bei 180° sich roth färben un
sich leicht, nimmt aber nicht

Das *Ammoniaksalz*, $C_{10}H_5($
aus kochender Lösung in Bl
liert über 100° sein Wasser
sich röthend und Ammoniak
die Salze des Anilins und Ae

Das *Natronsalz*, $C_{10}H_5Na$
gruppirte Prismen, in heissem
in Natronlauge sehr leicht u
Oel abscheidbar, welches amo

Das *Barytsalz*, $C_{10}H_5Ba$
heisser Lösung in langen kug
deln, langsam in dickeren Na

Das Kalksalz bildet sch
kleine grünliche Nadeln, die l
zende Blätter und Nadeln, da
Wasser, das Silbersalz einen
zenden Niederschlag.

Auf keine Weise gelang es, ein Salz der Pseudoharn-säure mit mehr als 1 At. Basis darzustellen.

Hydurilsäure. Diese von Schlieper einmal zufällig und nicht wieder gewonnene Säure bildet sich am einfachsten und reichlichsten, wenn 9 Th. trockner Dialursäure mit 5 Th. concentrirtem Glycerin in einem geräumigen Kolben zwischen 140—150° so lange erhalten werden, bis kein Gas mehr entweicht und der Kolbeninhalt fest geworden. Man erhitzt dann noch kurze Zeit auf 160° und entfernt das Glycerin durch Auswaschen. Das rückständige gelblichweisse körnige Pulver ist saures hydurilsaures Ammoniak und auf folgende Weise entstanden:

$$\underset{\text{Dialursäure.}}{5(C_8H_4N_2O_8)} - (6\ddot{C} + C_2H_2O_4) = \underset{\text{saures hydurils. Ammon.}}{2.C_{16}H_5(NH_4)N_4O_{12}}.$$

[Das Glycerin erleidet dabei keine Veränderung und enthält die durch die Zersetzung gebildete Ameisensäure gelöst nachdem bei 150° lange Zeit erhitzt war? D. Red.].

Die zu dem erwähnten Zersetzungsprocess erforderliche Dialursäure, welche sich feucht leicht an der Luft oxydirt, hat der Verf. am ausgiebigsten und reinsten auf folgende Art gewonnen: man verwandelt 1 Pfund Harnsäure durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Alloxan, entfärbt dessen Lösung in lauwarmem Wasser mittelst Thierkohle, löst 1 Pfund Zinn in starker Salzsäure, setzt die noch heisse Lösung auf einmal zu der des Alloxan und fügt schliesslich so viel Salzsäure hinzu, dass das Ganze 4 Liter ausmacht. Nach einiger Zeit ist Dialursäure in kurzen vierseitigen gelblichen Prismen krystallisirt, welche man schnell auswäscht und abgepresst im Vacuo trocknet. Ausbeute: 60 p.C. der Harnsäure.

Die reine Hydurilsäure erhält man aus dem rohen Ammoniaksalz nicht leicht, es ist besser dasselbe in kochendem Wasser unter Zusatz von Ammoniak zu lösen, mit Kupfervitriol zu fällen und das Kupfersalz in heisse Salzsäure einzutragen. Die ausgeschiedene Säure wird zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Wenn man sogleich mit Wasser auswäscht, so nimmt die Hydurilsäure aus der Lösung wieder Kupfer auf und Analoges geschieht, wenn man die aus dem Ammoniaksalz

durch Salzsäure abgeschieden
auswaschen will.

Die Hydurilsäure bildet e
welches durch einmaliges Uml
farblos wird. Aus heissem Wa
als in kaltem sich löst, sch
Prismen, $C_{16}H_6N_2O_{12}+4\dot{H}$, a
schwer löslich, in Salzsäure
Schwefelsäure leicht ohne Ze
Wasser durch Salzsäure nied
nur 2 At. Wasser und bildet

Sie wird durch reduciren
durch oxydirende in manni
verwandelt. Sie kann ziemlic
sich zu zerlegen und wird erst
zerstört.

Ihre Salze der Alkalien si
deren Metalloxyde schwer. Si
Chlormetalle und essigsaure S
selbst neutrale Salze daraus
setzung lassen sich die hyduri
wegen ihrer grossen Neigung

Die beste Reaction auf di
die dunkelgrüne Färbung, die
hervorgebracht wird, übersch
Hitze zerstören die Farbe, in
bung. Bezeichnend ist auch
saures Kali und Salzsäure, so
von nachher.

Das *saure Ammoniaksalz*, a
stellt, wird am zweckmässigste
und Zusatz von Essigsäure
scheidet sich in kleinen ok
$C_{16}H_5(NH_4)N_4O_{12}$, die bei 140
leiden und durch starke Säure
ständig verlieren.

Das *neutrale Ammoniaksal*
krystallisirt aus heiss gesättigt

Ammoniak bei schnellem Erkalten mit 2 At. Wasser in ıdeln, bei langsamem Erkalten in grossen monoklinischen rismen (a : b : c = 1,0821 : 1 : 0,7003 Rammelsberg) mit At. Wasser, $C_{16}H_4(NH_4)_2N_4O_{12} + 4\dot{H}$. Diese verwittern ı der Luft und verlieren Ammoniak, sie lösen sich ziemch in Wasser, sehr leicht in Ammoniak.

Das Kalisalz liess sich nicht in bestimmbaren Proporonen erhalten.

Das *neutrale Natronsalz*, $C_{16}H_4Na_2N_4O_{12} + 8\dot{H}$, wird am esten bereitet durch Lösen der Säure in Aetznatron, Anśuern mit Essigsäure und Zusatz von Alkohol, worauf sich as Salz in kleinen glänzenden Prismen ausscheidet. Diese sen sich ziemlich leicht in kaltem, noch leichter in heissem 'asser. Das saure Natronsalz konnte nicht gewonnen erden.

Das *saure Kalksalz* fällt bei Vermischung von Hydurilure- mit Chlorcalciumlösung in glänzenden unlöslichen ismen, $C_{16}H_5CaN_4O_{12} + 8\dot{H}$, nieder.

Das *neutrale Kalksalz* entsteht aus essigsaurem Kalk d Hydurilsäure, ist ein amorphes Pulver und scheint 6 At. asser zu enthalten, von denen es bei 130° 2 At. verliert.

Das *neutrale Barytsalz*, analog wie das vorige Salz reitet, ist amorph und wird nachher krystallinisch, $_6H_4Ba_2N_4O_{12} + 2\dot{H}$. Doppelzersetzung von Chlorbaryum d hydurilsaurem Ammoniak liefert ein Doppelsalz in ıdeln.

Das *saure Zinksalz*, $C_{16}H_5ZnN_4O_{12}$, scheidet sich in fertig gruppirten Nadeln aus einer mit Chlorzink versetzn Hydurilsäurelösung aus, das *neutrale* Salz, $C_{16}H_4ZnN_4O_{12}$ $4\dot{H}$, bei Zusatz von überschüssiger Zinklösung.

Das *saure Kupfersalz*, $C_{16}H_5CuN_4O_{12} + 8\dot{H}$, bildet sich ıs überschüssiger Hydurilsäure bei Zusatz von essigsaurem ıd schwefelsaurem Kupferoxyd. Es fällt in gelben Naln, die entwässert ein rothes Pulver bilden, als welches s Salz aus heissen Lösungen sich ausscheidet.

Das *neutrale Kupfersalz*, bereitet durch Vermischen des neulen hydurilsauren Natrons oder Ammoniaks mit Kupferriol fällt aus verdünnten kalten Lösungen in rothen Nadeln

$C_{16}H_4Cu_2N_4O_{12} + 8\dot{H}$, zu Boden, aus heissen
braunrother Niederschlag von wasserfreiem Salz

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein weisser Nieder
sich bald grün färbt, das *Eisenoxydsalz* ein du
der leicht sich zersetzt.

Das *Bleisalz* ist weiss, in Essigsäure unlösli

Das *Silbersalz*, mittelst essigsauren Silberoxy
Säure bereitet, bildet kleine glänzende Prismen
grau werden; mittelst Silberacetat und hydurils
moniaks einen weissen Niederschlag, der sich gleic
Im Kochen wird das Silberoxyd reducirt und es
eine neue Säure, die mit Eisenchlorid sich blutr

Bichlorhydurilsäure entsteht, wenn ein Brei v
säure und Salzsäure allmählich mit kleinen Porti
sauren Kalis versetzt und das dabei entstehe
Pulver mit Wasser ausgewaschen wird. Wegen d
löslichkeit des letzteren in Wasser benutzt man
Schwefelsäure zum Umkrystallisiren, und schei
schwefelsauren Lösung durch vorsichtigen Wasse
Bichlorhydurilsäure wieder aus. Man erhält si
kleinen rhombischen Krystallen, $C_{16}H_4Cl_2N_4O_{12}$
bei 120° ihr Wasser abgeben, von Chlor nicht,
tersäure nur langsam, von Alkalien dagegen l
Rothfärbung zersetzt werden. Die Säure ist zwe
ihre löslichen Alkalisalze werden durch Salzsäu
indem die Säure wieder abgeschieden wird.

Das *neutrale Kalisalz*, $C_{16}H_2Cl_2K_2N_4O_{12} + 4\dot{H}$
sirt in schönen sechsseitigen Tafeln, löst sich
kaltem, leichter in heissem Wasser, giebt bei
Krystallwasser nicht ab und zersetzt sich bei
Hitze unter Rothfärbung.

Violursäure. Während die Hydurilsäure durch
Salpetersäure in Alloxan verwandelt wird, liefe
schwächerer Salpetersäure ausserdem noch drei a
ducte, von denen das Endproduct, die Dilitursäu
Wärme nicht weiter von Salpetersäure angegr
die anderen aber, Violursäure und Violantin, s
einander zu trennen sind.

Die Violursäure bereitet man auf folgende Art: die mit
ılpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossene Hydurilsäure
ıdert sich bald in ein gelbliches krystallinisches Pulver
n, welches ein Gemisch von Violursäure und Violantin
t, das Violantin aber kann als eine Verbindung von Dili-
rsäure und Violursäure angesehen werden. Wenn man
ıher die wässrige Lösung jenes Gemisches mit Chlorba-
um und etwas Barytwasser (bis zur beginnenden röth-
hen Färbung) vermischt, so scheidet sich dilitursaurer
ıryt ab und violursaurer bleibt gelöst. Fällt man aus
r Lösung den Baryt genau durch Schwefelsäure aus, so
ebt das bei 160° verdampfte Filtrat glänzende Oktaëder
n Violursäure. Da man aber bei diesem Verfahren in
olge der Bildung von Dilitursäure viel Violursäure ein-
isst, so ist es vortheilhafter, die Hydurilsäure durch sal-
trigsaures Kali in Violursäure zu verwandeln, indem man
e Hydurilsäure mit Wasser zu dünnem Brei anrührt, eine
ösung von salpetrigsaurem Kali zusetzt und auf dem
'asserbade erwärmt. Die veilchenblaue Flüssigkeit ver-
ischt man nun abwechselnd mit Essigsäure und salpetrig-
urem Kali, bis nur noch schwach Gas sich entwickelt
ıd filtrirt die rothe Lösung von den blauen Krystallblätt-
ıen des violursauren Kalis ab. Letzteres löst man in
ırmem Wasser, wandelt es durch Chlorbaryum in violur-
uren Baryt und zersetzt das Barytsalz genau durch
hwefelsäure. Das Filtrat giebt wie oben Violursäure-
ystalle.

Die Violursäure bildet rhombische Krystalle (entweder
os P oder P. P̆∞), die sich in kaltem Wasser ziemlich, in
issem leicht lösen, im Kochen aber zersetzen. Sie kry-
ıllisirt aus Wasser und Alkohol mit 2 Atomen Wasser,
$H_3N_3O_8 + 2\dot{H}$, giebt das Wasser über 100° ab und zerlegt
h in höherer Temperatur unter Abgabe rother Dämpfe
ıd Hinterlassung eines braunrothen Rückstandes. Sie ist
ıbasig, zersetzt essigsaure Salze und zeichnet sich durch
höne und mannichfaltige Färbung ihrer Salze aus.

Das *Kalisalz*, nach obigen Angaben bereitet, bildet tief-
ıue Prismen oder Blätter, $C_8H_2KN_3O_8 + 4\dot{H}$, die sich mit

veilchenblauer Farbe, viel leic
Wasser lösen, zwischen 115 u
und dabei grünlichblau werde
Lösung roth, bildet aber kei
zersetzt sie und giebt grosse
bindung: $2.C_8H_3N_3O_8.2.KCl$
wittern, sich sehr leicht in W
110° ihr Wasser nebst der Sa

Das *Ammoniaksalz*, $C_8H_2($
der Säure und essigsaurem
Prismen.

Das *Natronsalz*, ebenso w
kurze Nadeln und lässt sich le

Das *Magnesiasalz*, analog
bildet harte glänzende purpur
$+6\dot{H}$, die bei 115—130° il
ziegelroth färben.

Das *Kalksalz* scheidet sich

Das *Barytsalz* bildet sch
$C_8H_2BaN_3O_8+4\dot{H}$, die in W

Das *Eisenoxydulsalz* schei
gen Tafeln von rothem Metall
von essigsaurem Eisenoxydul
versetzt wird. Sie lösen sich l

Das *Kupfersalz* ist oliven
gelatinös violett.

Das *Bleisalz* bildet kleine
$+4\dot{H}$, die beim Vermischen
Bleizucker niederfallen. Obwo
unzweideutig reiner Gestalt e
Verf. doch auf die Existenz n
dem grösseren Bleigehalt eines
Niederschlags und aus der re
durch Kalilauge.

Beim Erhitzen für sich lie
Dämpfe, mit Chlorkalk Chl
giebt sie nicht allen ihren S
sie ist demnach eine nitrirte

nicht NO_4, sondern nur NO_2. Diess erhellt aus ihrem Verhalten gegen Brom, mit welchem sie salpetrige Dämpfe und Alloxanbromid (s. unten) giebt:
$C_8H_3(NO_2)N_2O_6 + Br_4 = C_8H_2N_2O_6Br_2 + HBr + NO_2Br$. Die Substanz, deren Substitutionsproduct die Violursäure ist, nennt der Verf. *Barbitursäure*, $C_8H_4N_2O_6$, und dass in ihr die Gruppe NO_2 (Stickoxyd) das Substituens für 1 H sei, glaubt der Verf. besonders durch die intensive Färbung der violursauren Verbindungen bewiesen, da es auch ein Nitroproduct der Barbitursäure mit NO_4 als Substituens gebe, welches sammt seinen Verbindungen nur farblos oder gelb sei.

Reducirende Substanzen ändern die Violursäure in Uramil um, namentlich geschieht diess energisch durch concentrirte Jodwasserstoffsäure. Schwefligsaures Ammoniak wandelt es beim Kochen in thionursaures Ammoniak um, welches bekanntlich durch Erhitzen mit starken Säuren in Uramil übergeht. Der Verf. veranschaulicht diess so, dass er annimmt, es ersetze die Gruppe S_2O_4 in der Violursäure O_2 und bilde dann Thionursäure:

$$\underset{\text{Violursäure}}{C_8H_3(NO_2)N_2O_6} + 4.SO_2 + 2\dot{H} = \underset{\text{Thionursäure}}{C_8H_3(NS_2O_4)N_2O_6} + 2.\dot{H}\dddot{S},$$

und ferner werde beim Uebergang der letzteren in Uramil S_2O_4 wieder durch 2H ersetzt:

$$C_8H_3(NS_2O_4)N_2O_6 + 2\dot{H} = \underset{\text{Uramil.}}{C_8H_3(NH_2)N_2O_6} + 2\dddot{S}.$$

Dilitursäure. Diese durch Erwärmen von Hydurilsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure sich bildende Säure erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallblättchen, die aus wenig heissem Wasser umzukrystallisiren sind. Dabei bildete sich zuerst Violursäure und Alloxan (s. oben) und weiterhin aus der Violursäure die Dilitursäure nach der Gleichung: $C_8H_3N_3O_8 + \dot{H}\ddot{N} = C_8H_3N_3O_{10} + \dot{H}\ddot{N}$. Dass Schlieper bei derselben Operation ein in Salpetersäure unlösliches weisses Pulver erhielt, welches erhitzt explosionsartig verbrannte und von ihm deshalb Nitrohydurilsäure genannt wurde, hat seinen Grund in der Verunreinigung seiner Hydurilsäure mit Kali, in Folge deren sich saures

dilitursaures Kali erzeugte, d
nirten Nitrohydurilsäure gut i

Die Dilitursäure krystallis
verwitternden Prismen und B
kaltem, leicht in heissem Was
in Alkohol, gar nicht in Aet
unter Ausgabe salpetriger I
braunrothe Masse. Sie ist dr
Salze, die durch Mineralsäure
Zusammensetzung ist $C_8H_3N_3$

Das *Ammoniaksalz*, $C_8H_2($
farbloser krystallinischer Nie
säure mit irgend einem Amm
ist in kaltem Wasser sehr sc
löslich, verglimmt beim Erhitz
Kalilauge mit tiefgelber Farbe
Salpetersäure nicht verändert
felsäure ohne Zersetzung gel

Das *saure Kalisalz*, C_8H_2
Salzsäure zu einem mehrba
weissen Krystallen, die sich
nicht, in heissem schwer löse

Das *zweibasige Kalisalz* fäll
einer Lösung der Dilitursäure
ben Nadeln zu Boden. Es lö
Kalilauge und zersetzt sich mi
Salz. Es besteht aus C_8HK_2N
linde und hinterlässt reines cy
bar Kohlensäure und Cyansäu

$$C_8HK_2N_3O_{10} = 2(C_2NK($$

Nur dieses Salz der Dilitursäur

Das *Natronsalz*, C_8H_2Na
langen seideglänzenden Nadel
Wasser lösen und verwittern
folgenden Salze, durch Vermi
mit dem essigsauren Salze de

Das *Kalksalz*, $C_8H_2CaN_3O$
die bei 140° die Hälfte ihres

Das *Barytsalz*, feine Nadeln, wird nicht durch Schwefelsäure, sondern durch schwefelsaure Salze zersetzt. Chlorbaryum verwandelt es in ein Doppelsalz, $C_8H_2BaN_3O_{10} + + BaCl + 2\dot{H}$, welches gypsähnliche Zwillingskrystalle bildet und bei 140° kein Wasser verliert.

Das *Eisenoxydulsalz*, $C_8H_2FeN_3O_{10} + 8\dot{H}$, fällt in weissen Nadeln, wenn Dilitursäure zu Eisenvitriol gesetzt wird. Es verliert sein Wasser bei 120° zum Theil (6 Atome) und wird dunkelbraun, nimmt es aber in feuchter Luft schnell wieder auf. In Wasser ist es so schwer löslich, dass man mittelst seiner kleine Mengen Dilitursäure aus den Mutterlaugen gewinnen kann.

Das *Eisenoxydsalz*, $C_{24}H_6Fe_2N_9O_{30} + 18\dot{H}$, scheidet sich aus Mischungen von Dilitursäure mit Eisenchlorid in kleinen hellgelben Warzen aus, die zwischen 110 und 120° ihr Krystallwasser verlieren, ziegelroth werden und bei stärkerem Erhitzen explodiren. Sie lösen sich fast gar nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser.

Das *Kupfersalz*, $C_8H_2CuN_3O_{10} + 6\dot{H}$, besteht aus grünlichweissen Nadeln, die über 100° wasserfrei und hellgrün werden, weiter erhitzt explodiren.

Das *Silbersalz* existirt als dreibasiges und einbasiges.

Das erstere, $C_8Ag_3N_3O_{10}$, fällt in citronengelben Nadeln, wenn Dilitursäure mit heisser Lösung von Silberacetat im Ueberschuss vermischt wird. Das letztere, $C_8H_2AgN_3O_{10} + 2\dot{H}$, krystallisirt in farblosen Nadeln, wenn überschüssige Dilitursäure oder Silbernitrat angewendet wird. Beide lösen sich in kaltem Wasser schwer und explodiren beim Erhitzen.

Bezeichnend für die Dilitursäure sind die gelbe Farbe der verdünnten Lösung in Kalilauge, das saure Ammoniak- und Eisenoxydulsalz, das dreibasige Silbersalz und ihre Zersetzungsproducte. Die letzteren weisen aus, dass die Dilitursäure eine Nitrosäure ist, $C_8H_3(NO_4)N_2O_6$, welche aus der Violursäure $C_8H_3(NO_2)N_2O_6$ durch einfache Aufnahme von O_2 entsteht. Behandelt man nämlich Dilitursäure mit Chlorkalk, so erhält man bedeutende Mengen Chlorpikrin. Behandelt man sie mit Brom und Wasser bei 100°, so zer-

fällt sie in Alloxanbromid un
tere wahrscheinlich aus NO_4
setzungsgleichung ist:

$$C_8H_3(NO_4)N_2O_6 + 4Br = C_8$$
Br

Endlich wird auch durch krä
litursäure wie die Violursäure

$$C_8H_3(NO_4)N_2O_6 + 6.HJ = ($$

Violantin. Beim Vermiscl
sungen von Violursäure und
Verbindung beider heraus,
nennt. Diese Verbindung ist
steht nicht der Einwirkung des
Das Violantin entsteht begreif
lursäure theilweis höher oxydi
litursäure partiell reducirt w
empfiehlt der Verf. das Oxyd
folgender Weise: Man übergie
5 C.C. Wasser und 7,5 C.C. S
hält das Gefäss in kochendes
dern eine gelbe Färbung zeig
Unter starker Gasentwickelun
grüngelb und scheidet körnig
man sogleich dieselbe in eine
kurzer Zeit alles Violantin al
mit absolutem Alkohol und er

Das Violantin besteht au
verwachsenen Nadeln, die aller
Essigsäure oder aus gleichen
umkrystallisirt werden können
ein wenig zerlegen. In Berühr
sich in Violursäure und Dil
Essigsaures Kali giebt einen
von saurem dilitursauren Kali,
befindet sich violursaures Kali
schläge bilden sich bei Zusatz
und Magnesia-Acetats; diesell
nur dilitursaure Verbindungen,

violursaure Salz gefärbt erscheinen. Es ist daher leicht, diese beiden im Violantin enthaltenen Säuren von einander zu scheiden, indem man entweder durch Chlorbaryum den dilitursauren Baryt ausfällt und die Violursäure in Lösung behält, oder indem man durch Schwefelwasserstoff die Violursäure in Uramil verwandelt und die Dilitursäure in Lösung behält.

Die Analyse der mit Alkohol gewaschenen Violantinkrystalle führt zu der Formel:

$$C_{16}H_4N_6O_{18} + 8\dot{H} = (C_8H_3N_3O_8 + 2\dot{H}) + (C_8H_3N_3O_{10} + 6\dot{H}).$$

Violursäure. Dilitursäure.

Alloxanbromid. Diese Verbindung, welche nach dem oben Angeführten sowohl aus Violursäure als aus Dilitursäure entsteht, kann auch durch vorsichtige Behandlung eines wässrigen Breies der Hydurilsäure mit Brom dargestellt werden:

$$C_{16}H_6N_4O_{12} + 2\dot{H} + 6Br = C_8H_2Br_2N_2O_6 + C_8H_2N_2O_8 +$$

Hydurilsäure. Bromalloxan. Alloxan.

$$+ 4.HBr.$$

Aber es ist unvortheilhaft, so zu verfahren, weil das Bromalloxan in Gegenwart von Wasser leicht zersetzt wird. Am besten wählt man zur Darstellung des Bromalloxans unreine Violursäure, indem man Hydurilsäure mit Salpetersäure zu einem Brei anrührt und mit Brom bis zur Sättigung vermischt. Nachher erhitzt man, wobei die entstandenen Krystalle sich lösen und beim Erkalten scheidet sich das Alloxanbromid in farblosen glänzenden Blättchen aus. Ausbeute: etwa 80 p.C. Hydurilsäure.

Das Bromalloxan bildet quadratische Krystalle, die leicht in Wasser, sehr leicht in absolutem Alkohol und in Aether sich lösen. Trocken sind sie beständig, aber ihre wässrige Lösung zerlegt sich bald in Alloxan. In Alkalien lösen sie sich ebenfalls leicht und die ammoniakalische Lösung giebt bei Zusatz von Alkohol ein festes Salz, erhitzt man jedoch die Lösung, so entweicht Bromoform und es fällt *brombarbitursaures Ammoniak* nieder. Der Verf. erklärt diese Reaction so:

$$2.C_8H_2Br_2N_2O_6 + 6\dot{H} =$$
E

$$+ C$$

Indessen werden diese U
nauer untersucht werden.

Die Formel des Brom
in dem Verhältniss zu de
sonst der Fall zu sein pfl
sen Zusammenhang dadu
des Alloxans $2\dot{H}$ hinzuadd
lismus auffinden, indem in
stehen:

$$C_8O_8H_2N_2 + 2\dot{H} = C_8O_6(I$$

Da der Verf. die hypot
als Muttersubstanz für d
letzteres nichts anderes al
die Dialursäure, Hydurilsä
rivate stehen mit der Bar
nachstehende Gleichungen

Dialursäure $C_8O_8H_4N_2$ =
Hydurilsäure $C_{16}O_{12}H_6N_4$

Alloxan $C_8O_8H_2N_2 + 2\dot{H}$ -
$C_{16}O_{12}H_6N_4 + 2\dot{H} + 6Br$
Hydurils. $+ 2\dot{H}$. $+ C$
Bibro

$$C_{16}O_{12}H_6N_4 + 2\dot{H} = C_8O$$
Dialu

$$C_8O_8H_3N_3 = C_8O_6(NO_2)H$$
Violursäure. Nitrosobarbitu

Dilitursäure $C_8O_{10}H_3N_3$ =

Wenn die beiden ni
säure und Dilitursäure red
von NO_2 resp. NO_4 die
Uramil:

$$C_8O_6H_3(NO_2)N_2.$$
$$C_8O_6H_3(NO_4)N_2.$$

Die Pseudoharnsäure interpretirt der Verf. so, dass sich an das Amid des Uramils die Cyansäure lagert und dadurch eine Harnstoff-Barbitursäure = Pseudoharnsäure entstehe: $C_8O_6N_2H_3(NH_2, C_2NHO_2)$. Dagegen sei die Harnsäure als eine Cyanamid-Barbitursäure, $C_8O_6N_2H_3(NC_2NH)$, anzusehen, woraus erklärlich, dass die Versuche mittelst Cyansäure künstliche Harnsäure darzustellen, zu dem gewünschten Resultat nicht führten.

LIII.
Beobachtungen auf dem Gebiete der Milchwirthschaft.

Von

Alexander Müller.

1) Scalded milk und Milchdialyse.

In der englischen Grafschaft Devonshire wird die Butter auf eine höchst eigenthünliche Weise bereitet. Man seiht die frisch gemolkene Milch in eine Art Puddingnapf von 80—100 Mm. Höhe und 200—300 Mm. Weite und stellt sie in einen kühlen Raum, meist in die allgemeine Vorrathskammer. Nach 12 Stunden wird der Napf vorsichtig auf ein Wasserbad, wozu ein weiter eiserner Kochtopf dient, gebracht und so weit erhitzt (*scalded*), dass die Rahmdecke von kleinen Luftbläschen hier und da gehoben zu werden anfängt (*the milk blisters*); dann trägt man den Napf mit gleicher Vorsicht zurück an seinen früheren Platz und lässt ihn abermals 12 Stunden ruhig stehen, worauf die zähe Rahmhaut (*clotted cream*) mit einem Löffel abgenommen und durch Kneten in Butter verwandelt wird. Die geringe Menge Rahm, deren Fettgehalt bei dieser Behandlung nicht als Butter abgeschieden wird, gelangt zu wiederholter *Scalding* d. h. Abbrühung. Die Devonshirebutter ist in London



Während die frische Milch enthiel
1,53 Th. Milchzucker und 0,22 Th. .
Rahm auf 1 Th. Proteïn: 0,56 Th. :
Asche. Der Gehalt an Milchzucker
in die abgerahmte Milch auf fast ⅓,
brennlichen Bestandtheile (Asche) auf
gesunken, während die Verdunstun
440 Quadr.-Centim. vor der Erwärmun
her 2,2 p.C., also in Summa 3,7 p.C. l

Das Blasenwerfen erfolgt bei ung
land benutzt man für die Zwecke der
gends, wenigstens mit kaum nennen
ein Thermometer, und kann daher den
die Milch „*blisters*", nicht angeben). I
enthielt im Durchschnitt 1 p.C. Fett,
ger als Milch nach holsteinischer Met
Aufrahmung zurückhält. Nebenbei l
vonshire-Methode keinen besonderen Mi
vorzeitige Säurung so ziemlich aus.

2) Süsse Milchgährung — Aufrahm reife.

Unter „süsser Milchgährung" vers

Temperatur und Luftzutritt (in kleinen offenen Flaschen) zeigt sie den schnellsten Verlauf ungefähr 24 Stunden nach dem Melken und wird fast unwirksam nach 37 Stunden. Nach der Aetherprobe (1 Volum Milch wird 100 Mal mit 5 Vol. wassergesättigtem Aether geschüttelt, nach Klärung ein aliquoter Theil abgehoben und dessen Fettgehalt, mit Correction für die Löslichkeit des Aethers in Wasser, auf die Gesammtlösung berechnet) erscheinen gewöhnlich nach 24 Stunden 50 p.C., nach 36 Stunden etwas über 90 p.C. des Gesammtfettes löslich, doch ändert sich das nach Fütterung und Individualität.

Die süsse Milchgährung scheint von der Milchsäuerung ziemlich unabhängig zu sein.

Sie beschleunigt in Etwas die Aufrahmung, indem sie das specifische Gewicht der Fettkügelchen vermindert, doch wird die Schnelligkeit der Aufrahmung mehr und hauptsächlich durch die Grösse der Fettkügelchen und der zurückzulegenden Weglänge bedingt.

In der Beschaffenheit des Rahms äussert die süsse Milchgährung insofern einen wesentlichen Einfluss, als die Fettkügelchen sich nach Auflösung der Hüllen dichter an einander legen können und einen concentrirteren Rahm bilden, der sich von der abgerahmten Milch leicht und ohne Gefahr der Wiedervermischung trennen lässt, sei es durch Abrahmen des ersteren mittelst Löffel oder durch Abzapfen der letzteren. In gleicher Richtung wirken die mit höherer Temperatur verknüpfte Erweichung des Butterfettes und die mit freier Abdunstung von der Rahmschicht verbundene Concentration des Milchserum.

Kalt gewonnener Rahm ist dünnflüssig; unter den für die süsse Milchgährung günstigen Umständen setzt er sich dichter zusammen und verliert an Volumen.

Die Löslichkeit der Fettkügelchen in Aether nach oben erwähnter Methode ist ein Maasstab für die Butterungsfähigkeit der Milch oder des Rahms; der Fettgehalt der nach Holsteiner Methode bereiteten Butter entsprach in hierüber angestellten Versuchen nahezu dem Gehalt des angewendeten Rahms an löslichem Fett.

3) Saure Mil

Bei den Aufrahmungsvers
drei Jahren hier vorgenomme
herausgestellt, dass die Geneig
rung während der Aufrahmu
Verhältnissen (Zuführung vo
Gefässe und Luft) herabgest
niedere Temperatur, sondern
Sauerstoff; den günstigen E
haben sich die Holsteiner seit
bedeutender Geldmittel**) zu
aber meist durch Vernachläs
Durchdringung der Milch mit

Meine Beobachtungen ers

In verschlossenen Glasflas
säuerte Milch immer schnell
offenen flachen Schalen. In
Säuerung stets vom Boden un
geronnen, während sie an de
war. Milch, durch welche nac
Luft geblasen worden war, hi
lüftete. Mein Assistent Dr.
August 1861), dass in flachen
rer Milch inficirt und dann
oberflächlich gereinigt worden
ungefähr 25 Mm. Höhe eben
einer gleich flachen aufs So
satte aus verzinntem Blech.
und während der Nacht einge
Milch erst nach 36 Stunden se
und gerann erst nach 48 Stund
Unterschied der Milchsatten.
unbewohnten Zimmer des 2.

*) Nach der Devonshire-Meth
mengte Ferment in der 12. Stund
doch gelähmt.

**) Bis über 50000 Thlr. Pr. C
keller.

s ist nicht gleichgültig, ob die Milch trockener oder er Luft ausgesetzt wird; in ersterer hält sie sich stets Indem die trockene Luft von der Oberfläche der Wasser auflöst, wird sie zufolge der stattfhabenden eentziehung specifisch schwerer; es entsteht hierdurch ıftzug über die bis an den Rand gefüllten flachen atten, welcher der Milchoberfläche schneller neuen toff*) zuführt, als blosse Diffusion.

iernach dürfte zu erklären sein, warum Säuerung mer eintritt in (flachen) Satten geringeren als weite-nfanges, in solchen, welche auf Lattentischen frei im ›r aufgestellt sind, als in solchen, welche auf der oder über einander pyramidalisch aufgestapelt stehen. cht wird die Haltbarkeit der Milch aus gleichem e befördert durch mehrmaliges Abrahmen (nach höl-her Art jede 12 Stunden), sowie auch durch Heizung ilchraumes bei feuchter Luft (Gewitterluft).

·ockne Beschaffenheit des Milchraumes hindert ausser-e Wucherung der Schimmelpflanzen, welche in feuch-ellern auszuschliessen kaum möglich ist. Ob die ıtration der in trockner Luft gebildeten Rahmschicht ›nd einer Weise der Milchsäuerung entgegenwirkt, ch noch nicht zu entscheiden.

ie hier bezüglich der Milchsäuregährung gemachten htungen stimmen wohl überein mit dem, was mir zt durch kurze Notizen über Pasteur's Unter-gen bekannt geworden ist.

'eber Sauerstoffabsorption durch Milch siehe Hoppe's Ver-:hem. Centralbl. 1860, p. 63 ff.

LI

Ueber die Einwirku auf Ferroc

Vo

C. D.]

Die oxydirende Wirkung
cyankalium ist eine bereits
sache. So bemerkt Schönb
wie auch das neutrale und sa
cyankalium unter Abscheidun
rothes Blutlaugensalz überfüh
zuerst das Kaliumbichromat
stimmung des Ferrocyankaliur
erfolgt auch die Oxydation d
rothem ganz vollständig***),
Sache ohne Zusatz einer Säur

Fügt man zu einer mäs
gelbem Blutlaugensalz tropfen
von Kaliumbichromat, so färb
Stelle, wo der erste Tropfen
und bei weiterem Zusatze wir
kelkaffebraun gefärbt und zei
sche Reaction. Wird dieses G
zur Trockne verdampft, so er
von etwas Blausäure eine zäh
in heissem Wasser fast volls
kleine hinterbleibende Rückst
von zersetztem Ferrocyankaliu
Lösung wurde nun wieder d
consistenz concentrirt und die
trum längere Zeit mit kaltem

---

*) Dies. Journ. XXX, 145 ff.,
XXIV, 214.

**) Phil. Mag. (4.) XXI, 214.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. V

trat enthielt nun Ferridcyankalium, sowie auch neutrales chromsaures Kali, und zeigte ausserdem eine schwach alkalische Reaction. Der braune Rückstand auf dem Filter wurde nun längere Zeit im Wasserbade getrocknet. Der so erhaltene dunkelschwarze Körper besitzt einen glänzenden, muschligen Bruch und wird er noch warm mit einer Nadel oder einem anderen spitzen Gegenstande berührt, so zerspringt er nach allen Richtungen. Zerrieben stellt er ein braungelbes Pulver dar. Seinem ganzen Verhalten zu Reagentien nach, sowie nach der Analyse ist dieser Körper: chromsaures Chromoxyd oder ein Chromoxychromat, welches aber stets durch Zersetzung, des, seine Entstehung veranlassenden, Ferrocyankaliums eisenhaltig ist.

0,4285 Grm. mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, und die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt gaben 0,238 Grm. Chromoxyd und 0,0272 Grm. Eisenoxyd.

0,857 Grm. verloren beim Glühen 0,299 Grm. an Gewicht, welche Menge auf die eisenfreie Substanz berechnet 36 p.C. beträgt. Der Verlust bestand, wie aus der weiteren Analyse der Substanz hervorgeht aus Wasser und Sauerstoff, welcher durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd erzeugt wurde. Die Chromsäure zeigte sich jedoch nur theilweise reducirt, denn sobald der geglühte Rückstand mit Salzsäure erhitzt wurde, entwickelte sich noch ein deutlicher Geruch nach Chlor. In manchen Producten, so namentlich in diesem zur Analyse verwandten Chromoxychromat, zeigte sich beim Glühen auch ein deutlicher Geruch nach Ammoniak, welches durch Zersetzung vorhandenen Cyankaliums mit dem in der Verbindung enthaltenen Wasser entstanden sein mag.

0,352 Grm. verloren beim Trocknen bei 200—210° C. 0,099 Grm. an Gewicht, gaben also auf eisenfreie Substanz berechnet 30,03 p.C. Wasser.

Sieht man von dem Gehalte an Eisen ab, so besitzt das durch theilweise Reduction der Chromsäure mittelst Ferrocyankaliums erhaltene Chromoxychromat sehr annä-



	berechnet:		g
Cr	12	40,84	
O	15	31,14	
H_2O	12	28,02	
	33	100,00	

Vergeblich waren meine Bemühung
Wege ein Chromoxychromat von gan
mensetzung und frei von Eisen zu erl
Producten wurde der Gehalt an Chrom
der Gehalt an Eisen etwas kleiner ge
Producten aber auch wieder der Geh
grösser und der Gehalt an Chrom etw
die oben angeführte Analyse angiebt. -

Gegen Reagentien zeigt das erhal
mat folgendes Verhalten:

Kalilauge nimmt in der Siedhitze
auf, und es hinterbleibt eisenhaltiges Ch
dargestellte, ausgewaschene, gelatinös
wird hierbei von den Aetzalkalien viel
das getrocknete.

Concentrirte *Salzsäure* mit dem C
wärmt, löst dasselbe unter reichlich
Chlorgas zu Chromchlorid auf.

Wasser löst in der Kälte das getrocknete O
auf, es entsteht eine nur schwach gelb ge

Bei starkem Glühen verglimmt das getrocknete, schwarze Chromoxychromat. Auf die Magnetnadel ist es ohne jegliche Einwirkung. Das specifische Gewicht ergiebt sich aus folgenden zwei Bestimmungen verschiedener Producte im Mittel bei einer Temperatur von 17,5° C. zu 1,907.

I.	Gewicht der angew. Substanz	0,907 Grm.
	„ des mit dest. Wasser gefüllten Pyknometers	26,353 „
	„ des mit dest. Wasser u. der Sub- „ stanz angef. Pyknometers	26,760 „
	Das spec. Gew. berechnet sich hieraus zu	1,814.
II.	Gewicht der angew. Substanz von einer anderen Darstellung	1,500 Grm.
	„ des mit dest. Wasser gefüllten Pyknometers	26,353 „
	„ des mit der Substanz und dest. Wasser angefüllten Pyknometers	27,103 „
	Das spec. Gew. ist hiernach: 2,000.	

Betrachtet man die Einwirkung des Kaliumbichromates auf Ferrocyankalium von theoretischem Standpunkte aus, so müssten 6 Moleküle Ferrocyankalium durch ein Molekül Kaliumbichromat in 6 Moleküle Ferridcyankalium umgesetzt werden:

$$6\left(\left\{\begin{matrix}Fe_2\\Cy_6\\K_4\end{matrix}\right\}\right)+\left.\begin{matrix}\overset{''''}{Cr}_4\Theta_4\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_8=6\left(\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{fe}_2\\Cy_6\\K_3\end{matrix}\right\}\right)+4.K_2\Theta+\left.\begin{matrix}\overset{''}{Cr}_2\\\overset{''}{Cr}_2\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Nach dieser Umsetzung würden auf 1 Th. des Kaliumbichromates 4½ Th. krystallisirtes Blutlaugensalz kommen. Wendet man jedoch auch diese Mengen an, so resultirt nie reines Chromoxyd, sondern man erhält immer ein Chromoxychromat und in der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit ist Kaliummonochromat enthalten. Diese Thatsache findet in der Beobachtung Boudault's*), dass beim Erhitzen einer Lösung von Chromoxydkali mit Ferridcyankalium gelbes Blutlaugensalz und Kaliummonochromat gebildet werden, ihre Erklärung.

Es gehen daher bei der Einwirkung von Kaliumbichro-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 353.



$$6(\{Cy_6\} K_3) + 5.K_2O + ... \}O_3 = 6(\{Cy ... K$$

Lässt man auf 8 Theile krystallisir
3 Th. des Kaliumbichromates einwirker
reichste Ausbeute von Chromoxychroma
hältniss entspricht auch folgender Umse

$$6(\{Fe_2 Cy_6 K_4\}) + 3(Cr_4 \{O_4 K_2\} O_3) = 6(\{fe_2 Cy_6 K_3\}) +$$

Immer enthält aber die von dem
abfiltrirte Flüssigkeit, wie schon erwähn
mat, was erstens aus der durch die G
schaulichten Reduction des gebildeten F
Ferrocyankalium herrühren mag, zweite
die Einwirkung des entstandenen freien
zeitig entstehende Chromoxychromat,
Theil der Chromsäure wieder entzogen

Die Entstehung von chromsaurem C
ner beobachtet, wenn man zu einer I
freie Chromsäure in Lösung hinzufügt.
sich hierbei unter Ueberführung von Ferr
sogleich dunkelbraun, und wenn die L

mbichromat in Lösung auf Ferrocyanwasserstoff wirken, erhält man sogleich eine dunkelbraune, Chromoxychro-
ıt enthaltende Lösung, welche gleichfalls auch durch die
ction von Kaliummonochromat auf Ferrocyankalium erzeugt
rd. Kaliummonochromat und Ferrocyankalium wirken in
ösung nicht auf einander ein und einfach aus dem Grunde,
il keine in Action tretende freie Chromsäure vorhanden
; auch Anwendung von Wärme vermag hierbei keine
rsetzung hervorzurufen. Setzt man zu einem Gemisch
r Lösungen von Kaliummonochromat und Ferrocyankalium
ıe möglichst neutrale Lösung von *Eisenchlorid*, so entsteht
r bekannte Niederschlag von Berlinerblau, beim Hinzufü-
n von *Eisenchlorür* zu einer Kaliummonochromat und Ferrid-
ankalium enthaltenden Lösung entsteht jedoch keine Fäl-
ng von Gmelinsblau, sondern ein schmutzig braun aus-
hender, aus Chromoxyd, Eisenoxyd und Chromsäure
stehender Niederschlag. Entgegen Schönbein's Beo-
chtung kann daher Kaliummonochromat aus Ferrocyan-
lium kein Ferridcyankalium erzeugen.

In angesäuerten Lösungen von Kaliumchromat und
errocyankalium erzeugen Eisenoxydsalze keine Fällung
n Berlinerblau, weil eben schon in der Kälte das Ferro-
an in Ferridcyan umgewandelt wird. Ja, fügt man auch
dem schon mehrfach erwähnten Gemisch der Lösungen
n Kaliummonochromat und Ferrocyankalium: Eisenoxyd-
lzlösung, wodurch ein blauer Niederschlag von Berliner-
au entsteht, und setzt jetzt tropfenweise Salzsäure hinzu,
verschwindet durch Action der freien Chromsäure das
tstandene Berlinerblau wieder, und es resultirt eine dun-
lbraune Lösung. Da daher die Chromsäure, sowohl
isenoxydulsalze, als auch Ferrocyanmetalle oxydirt, so kann
an in einer eisenhaltigen Flüssigkeit, welche freie Chrom-
ure enthält, weder durch Ferridcyankalium Eisenoxydul,
ch durch Ferrocyankalium Eisenoxyd nachweisen. Für
esen Fall ist nur das Sulfocyankalium, auf welches we-
gstens in der Kälte Chromsäure keine Action ausübt, ein
rectes Reagens auf Eisenoxydsalz.

Aus diesen Versuchen erhellt auch, dass Ferrocyanka-
m, im Vergleich zu freier Chromsäure oder deren sauren



der Chromsäure auf Ferrocyankalium n
Körper in der Schmelzhitze des Kaliu
ander wirken lässt. Trägt man z. B.
lium-Bichromat in kleinen Portionen tr
lium ein, so wird dieses unter Funkens
in der Schmelze findet sich dann neb
den Zersetzungsproducten des Ferrocy
ridcyankalium vor. —

Wiesbaden, den 5. November 18

LV.

Ueber die Einwirkung des Glycerin.

Von

L. Barth.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsberichten d. kais.
1862, Juli.)

Erhitzt man ein Aeq. Glycerin mi

lige Tropfen, beim Oeffnen entweicht kohlensaures Gas, nd man empfindet einen süssen ätherartigen Geruch.

Der ölige Körper ist Bromoform. Trägt man in die, avon getrennte Flüssigkeit feuchtes Silberoxyd bis zur leutralisation ein, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser us, zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, trennt das chwefelsilber und dampft ein, so erhält man einen sauren yrup, aus dem man die Säure dadurch isoliren kann, dass ian die Lösung desselben durch eine mit Ammoniak bis ur Trübung versetzte Bleizuckerlösung ausfällt, das Blei-alz auswäscht, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssig-eit einengt, dann mit kohlensaurem Cadmiumoxyd sättigt, iit Kohle entfärbt und krystallisiren lässt.

Das Cadmiumsalz schiesst nach kurzer Zeit in warzi-en Krystallaggregaten an, die unter dem Mikroskop als adeln und Blättchen erscheinen. Es ist nach einmaligem Imkrystallisiren völlig rein und farblos.

Aus diesem lässt sich durch Schwefelwasserstoff die Säure bscheiden, die im Wasserbade eingedampft, einen sauren, uch nach Monaten nicht krystallisirenden Syrup darstellt.

Sie giebt mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, ein schön nd leicht in zu Gruppen vereinigten Blättchen krystallisi-endes Kalksalz, welches mikroskopisch betrachtet, aus iombischen Tafeln besteht.

Die Analysen der beiden Salze ergeben, dass die in inen enthaltene Säure *Glycerinsäure* ist, womit auch die igenschaften dieser selbst im freien Zustande überein-immen.

Von den Nebenproducten, der Kohlensäure und der leinen Menge Bromoform, die ihre Entstehung offenbar inem secundären Processe verdanken, abgesehen, ist dem-ach die Wirkung des Broms auf Glycerin bei Gegenwart on Wasser im Wesentlichen eine oxydirende, und lässt sich isdrücken durch:

$$C_3H_8O_3 + Br_4 + H_2O = C_3H_6O_4 + 4.HBr.$$

Schliesst man das Wasser von der Reaction aus, so ist er Vorgang natürlich ein durchaus anderer.

Pelouze hat darüber schon vor langer Zeit eine Mit-ieilung gemacht, die Gmelin (V, 176) kurz so referirt:

„Glycerin löst viel Brom
„Nach der Sättigung damit in
„unter Aufnahme von viel Hy
„Oel ab, angenehm ätherisch r
„geist löslich, aus letzterem
„$C_{12}H_{11}Br_3O_{10}$."

Aehnlich wirkt nach Pel
einen flockigen weissen Körper
bildend. Meine Beobachtunge
mengestellt.

Das Glycerin nimmt, wen
wirkung künstlich erhitzt, etw
an Brom auf.

Das Brom wurde durch
Glycerin gebracht, welches sic
stehenden, mit einem Kühlap
Verflüchtigten, verbundenen R

Beim Eintragen der letzt
teninhalt in schwachem Siede
zugabe so lange fortgefahren,
lirte. Während der Reaction
serstoff und Acrolein. Man fi
sigkeiten.

Die untere, schwerere, ist
beinahe farblos. Die letztere
ser, und nur eine ganz kleine
20 C.C. Glycerin nicht ganz 1
lich und ätherisch riechenden
chen aus. Im Uebrigen enthäl
und Acroleïn. Es konnte von
so viel gewonnen werden, das
eine Siedpunktsbestimmung zu
Körper ist mit Wasserdämpfe
Chlorcalcium hingestellt und

Er stösst bei längerem S
aus, und bräunt sich nach ein

Die Analysen und die Ei
selbe Bibromhydrin ist.

$C_3H_6Br_2O$.	Gefunden.
C — 16,50	— 17,33
H — 2,75	— 3,08
Br — 73,39	— 70,75

Das Hauptproduct der Reaction, das schwere braunge-
:bte Oel, unter der wässerigen Flüssigkeitsschicht, sollte
r Körper sein, den Pelouze erhalten hat.

Die Eigenschaften desselben entsprachen jedoch den
ıgaben dieses Chemikers nicht vollkommen.

Sein Geruch ist ein gemischter; man unterscheidet den
sslich ätherartigen der vorhin erwähnten Verbindung ne-
n dem stechenden, heftigen des Acroleïns. Die Reaction
sehr sauer.

Es ist nicht angegeben, ob sich die Formel von Pe-
uze auf ein Oel bezieht, das durch ein besonderes Ver-
hren gereinigt war. Da es sich bald zeigte, dass es
ihrend des Rectificirens für sich, unter Entwickelung von
:roleïn und Bromwasserstoffdämpfen, und Hinterlassung
nes kohligen Rückstandes zum Theil zersetzt wird; so
ırde zum Vergleich auch eine Analyse des nicht rectifi-
rten, blos mit Wasser gewaschenen und über Schwefelsäure
trockneten Productes ausgeführt. (Auch beim Stehen
er Schwefelsäure erfüllte sich die evacuirte Glocke mit
omwasserstoffdampf). Zum Andern wurde das getrock-
te Oel destillirt und zur Analyse die mittlere Partie des
ectificates verwendet, bei der das Thermometer einiger-
aassen constant 200° zeigte, während es bis dahin rasch
stiegen war, ohne sich einzustellen und auch weiterhin
ch bis gegen 230° stieg. Endlich wurde eine andere
ırtie des Oels mit Wasserdämpfen übergezogen, mit Chlor-
lcium getrocknet und dann rectificirt.

Die Analysen gaben:

	I. u. II. :ht rectificirt, gewaschen nd über Schwefelsäure getrocknet.	III. u. IV: Rectificirte Partie von 200°.	V. u. VI. Mit Wasserdämpfen übergezogen und dann rectificirt.
C	— 14,52	14,86	14,83
H	— 2,05	2,14	1,84
Br	— 70,49	79,27	67,54

Mit dem Producte von Pelouze verglichen, entspräche



Inzwischen fehlt jeder Beweis
desselben, es ist wahrscheinlich ein G
theils aus der Annäherung der Zahle
nicht rectificirten Productes noch nic
dezu identisch sind, denn in einem F
wesentlich von einander ab.

Man bemerkt nämlich leicht, das
duct beim Behandeln mit Wasser sc
Volum etwas abnimmt, und dass ko
an ⅓ desselben auflösen kann.

Aus dem Wasser erhält man dar
tende Menge einer Säure, welche mai
tificirten Oele nur spurenweise bei de
erhält.

Diese Säure ist nicht Glyceri
Reaction zwischen Glycerin, Brom
Glykolsäure.

Ihre Gewinnung geschieht am
Weise:

Man kocht in einem mit einen
Kühlapparate verbundenen geräumige
cirte Oel 3—4 Mal mit viel Wasser g
die wegen der lästigen Acroleïndäm
führt werden muss), vereinigt die Flü

:tzt. Man entfärbt mit Kohle und lässt krystallisiren. In
urzer Zeit bilden sich Drusen und Häufchen feiner Na-
eln von dem, für den glykolsauren Kalk charakteristischen
eussern. Nach dem Umkrystallisiren ist das Salz ganz
eiss und rein.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz von
erschiedenen Bereitungen gaben:

	$C_2H_3CaO_3$	I. u. III.	II. u. IV.
C	25,26	24,54	2[illegible],05
H	3,16	3,45	3,46
Ca	21,05	20,90	21,01

Durch Zersetzen des Kalksalzes mit salpetersaurem
ilberoxyd wurde das Silbersalz in flimmernden Blättchen
·halten, ganz übereinstimmend mit den Angaben von Ke-
ulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 291).

Bei 100° getrocknet gaben 0,4077 Grm. Subst. 0,2405
rm. Silber.

	$C_2H_3AgO_3$.	Gefunden.
Ag	59,01	58,99

Wenn man auf die angegebene Art aus dem rectificir-
n Producte durch Kochen mit Wasser Glykolsäure abge-
:hieden hat, behält man noch einen Rest von bromhaltigem
el, der sich unter diesen Verhältnissen anscheinend nicht
eiter zersetzt. Er wurde mit Chlorcalcium getrocknet und
r sich rectificirt, da er noch ziemlich gefärbt erschien.
ür die Analyse wurde die mittlere Partie des Destillates
:rwendet, die zwischen 190° und 200° übergegangen war.
'ährend des Destillirens entwich wieder viel Bromwasser-
off, und der Retorteninhalt bräunte sich und verkohlte zu-
tzt. Das Destillat roch süsslich ätherisch und zugleich
:harf wie Bibromhydrin. Die Analyse ergab:

	I. u. II.	III. u. IV.
C	13,06	13,32
H	1,71	1,68
Br	76,67	75,95

So wenig sich dieser Körper, mit Wasser behandelt,
ı verändern schien, so wurde doch, als man ihn mit Was-
r und Silberoxyd kochte, unter Reduction einer gewissen
.enge Silber und Bildung von Bromsilber, eine Lösung

erhalten, aus der nach dem
Schwefelwasserstoff, und Sät
Kalk, neuerdings eine klein
krystallisirte.

Die Identität des erhalte
war schon bei einem Verglei
leicht wahrzunehmen. Eine
festzustellen.

0,2744 Grm. bei 120°
0,1954 Grm. schwefelsauren

$C_2H_3CaO_3$.
Ca 21,05

Offenbar ist auch dieses
die einfachste und wahrschei
dass sich bei der Einwirkung
Hauptproduct ein Gemisch von
säure bildet, welches, wenn n
kocht, in Folge der Zersetzu
liefert. Was nach dieser Be
neben Spuren von Bromessig
drin enthalten, daneben aber
Bromoform (das nachgewiesen
der Einwirkung von Brom a
sogar Spuren gebromter Pro
Allylreihe. Ein Gemenge die
besonders bei der verhältniss
erhält, fast unmöglich, und ei
auszurechnen, ganz werthlos.

Die Formel, die Pelouz
$C_6H_{11}Br_3O_5$ verlan
C
H
Br

annähernde procentische Wer
von 6 Aeq. Bromessigsäure u
langen:

C
H
Br

Aehnliche Zahlen wie die, oben für das destillirte Oel angegebenen, lassen sich auch auf ein Gemisch von Bromessigsäure und Bibromhydrin, dem etwas Bromoform beigemengt ist, ausrechnen.

Dass die Analysen nur annähernde Resultate geben können, ist sehr begreiflich, weil eben Spuren bromreicherer Nebenproducte sie schon merklich beeinflussen müssen.

Das Resultat dieser Versuche liesse sich dann in Folgendem zusammenfassen:

1) Brom wirkt auf Glycerin bei Gegenwart von Wasser oxydirend. Es entsteht Glylerinsäure und als Nebenproduct Bromoform und Kohlensäure.

2) Bei Ausschluss von Wasser entsteht als Hauptproduct ein bromhaltiges Oel, welches für sich destillirt, und dann mit siedendem Wasser behandelt, reichlich Glykolsäure liefert. Es ist wahrscheinlich, dass diese Säure ihre Entstehung dem Vorhandensein von Bromessigsäure verdankt, die neben Bibromhydrin, dessen Gegenwart auch sonst nachgewiesen ist, einen Gemengtheil dieses Oels ausmacht. Als Nebenproduct bildet sich Acroleïn und vielleicht, wie bei dem ersten Versuche, auch Bromoform. Je nach den angewandten Mengen von Glycerin und Brom können, scheint es, diese Producte in verschiedenen Verhältnissen auftreten, wenigstens lässt sich ein, bei derselben Reaction von Pelouze erhaltenes Product, verglichen mit dem hier beschriebenen, so deuten.

LVI.

Ueber Paranitrobenzoësäure, Parabenzamidsäure und Paraoxybenzoësäure.

Diese drei Säuren, deren Isomerien mit den bezüglichen Säuren durch die Vorsetzsylbe „Para“ angedeutet wird, sind zum Theil von G. Fischer (Ann. der Chem. u. Pharm.

CXXVII, 137) zum Theil v
untersucht.

Die *Paranitrobenzoësäure*
Nitrobenzol, welches mit ver
wurde. Beim Absättigen de
Säure in gelben Flocken nie
hielt er sie von dem Besitze
cher sie zufällig bei Verdün
(toluolhaltigen) Benzols ang
amorphes Pulver gewonnen
stallisirte Säure hat einige
Benzoësäure, behält aber ein

Ihre Eigenschaften sind
verschieden, aber ihre Zu
$C_{14}H_6NO_8$. Sie krystallisirt
in Blättchen, sublimirt in Na
hol, Aether und kochendem
letzterem nicht schmelzend.
Nitrobenzoës. bei 127° C.) u
in ihren Salzen, namentlich i
setzungsproducten von der N

Das *Ammoniaksalz* krysta
glänzenden Blättern.

Das *Kalksalz* ist leicht l
langen breiten glasglänzende
die über Schwefelsäure 8 At
Wasser verlieren, und über

Das *Bleisalz* scheidet sich
die bei 100° aus $\dot{P}bC_{14}H_4(N$

Das *Silbersalz* krystallisi
Nadeln, die erhitzt verpuffen
theilweis zersetzen.

Paramidobenzoësäure entst
ges Einleiten von Schwefelw
des paranitrobenzoësauren Ar
moniakflüssigkeit. Die vom
und vom Schwefel abfiltrirte
von Essigsäure die Parabenz

zeigt man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Sie scheidet sich in langen haarförmigen glänzenden Krystallen von gelblicher Farbe ab, die bei 100° aus $\dot{H}C_{14}H_4(NH_2)O_3$ bestehen, bei 197° C. schmelzen und im Wasser ziemlich leicht sich lösen. Die Säure unterscheidet sich von der ihr isomeren Benzamidsäure durch ihre Krystallform, ihre Unveränderlichkeit an der Luft, hat aber mit ihr die Eigenschaft gemein, dass sie sich sowohl mit Basen als mit Säuren verbindet. Unter den letztern Verbindungen zeichnet sich die mit Salpetersäure durch ihre schöne Krystallbildung aus.

Das bekannte Verfahren, Amidsäuren in Oxysäuren umzuwandeln, auf die Parabenzamidsäure angewendet, lieferte Fischer nicht das gehoffte Resultat, die Salicylsäure zu erhalten, sondern es entstand dabei eine derselben isomere Säure, welche Saytzeff gleichzeitig auf anderem Wege darstellte. Diese der Salicylsäure und der Oxybenzoësäure isomere Säure, welche *Paraoxybenzoësäure* genannt ist, erhielt Fischer durch Behandlung einer siedenden Lösung von 1 Th. Paramidobenzoësäure in 120—150 Th. Wassers mit salpetriger Säure in langsamem Strom. Sobald bräunliche Flocken sich abschieden, wurde die Operation unterbrochen, die Flüssigkeit zur Hälfte eingedampft, von dem braunen Harz abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in kleinen Krystallen aus, die man mit Thierkohle entfärbt.

Saytzeff gewann die Paroxybensoësäure durch Behandlung der Amidsäure mit Jodwasserstoff in zugeschmolzener Röhre bei 125—130° C. Dabei bildete sich Jodmethyl und die neue Säure, statt deren der Verf. ebenfalls Salicylsäure erwartete, in Anbetracht, dass er die Anissäure für Methylsalicylsäure ansah. Die Reinigung der gefärbten Säure mit Thierkohle lieferte farblose kleine monoklinische Prismen, die in kaltem Wasser wenig ($\frac{1}{126}$), in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht sich lösen, bei 100° Wasser verlieren, dann etwas sublimiren, bei 210° C. schmelzen, aber dabei etwas Phenylsäure ausgeben.

Die lufttrockne Säure besteht aus $C_{14}H_6O_6 + 2\dot{H}$, ihre

Lösung giebt mit Eisenchlor
terschied von der Salicylsäu
derschlag, und von der Ox
sich theils durch die Krysta
gehalt, Schmelzpunkt und Z
ders aber durch die deutli
salzes.

Von den Salzen hat Sa

Das *Kalksalz* krystallisi
in Gruppen vereinigter Nad
trocknet aus $\dot{C}aC_{14}H_5O_5$ bes

Das *Barytsalz* ist sehr
nach dem Verdampfen als k

Das *Cadmiumoxydsalz* k
boëdern, $\dot{C}dC_{14}H_5O_5 + 4\dot{H}$,

Das *Silbersalz* fällt beim
zes mit Silbernitrat als weiss
der sich ziemlich leicht in k
in langen Nadeln wieder
Kochen aber sich zersetzt.
$\dot{A}gC_{14}H_5O_5 + 5\dot{H}$.

Die Salze der Alkalien
nicht gut krystallisirbar, die
Zinkoxyds gut krystallisirba
hol aus wässeriger Lösung fä
und Kupfervitriol werden du
lösung weiss, resp. blaugrün
niederschlag lösen sich in l
sich krystallinisch ab, zerse
leicht.

Bei den Versuchen zur I
behufs ihrer Vergleichung m
Fischer dieselbe Erfahrung
sich nach Gerland's Vor
372) die Oxybenzoësäure ni
erhielt er sie, als die krystal
säure mit Barytwasser genau
stallisation gebracht und die

efärbte Amidobenzoësäure auf dieselbe Weise wie oben ie Paramidobenzoësäure mit salpetriger Säure behandelt rurde.

LVII.
Zur Kenntniss der Toluylverbindungen.

Das in den Rückständen von der Anilinbereitung in en französischen Fabriken enthaltene Toluidin hat E. Sell azu benutzt, eine Reihe von noch nicht gekannten Verindungen desselben darzustellen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXVI, 153).

Das Toluidin schied der Verf. durch fractionirte Destillation aus dem bei 270° übergegangenen Destillat, indem r den zwischen 180 und 230° aufgesammelten Antheil von 0 zu 10° fractionirte und die einzelnen Fractionen in xalsaures Salz verwandelte. Das abgeschiedene oxalsaure 'oluidin wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallirt, dann durch Kalilauge zersetzt und der ausgewaschene raune Kuchen von Neuem destillirt. Zwischen 198 und 00° ging das Toluidin über und bildete in der Vorlage reisse Krystalle, die allmählich an der Luft sich bräunten.

Sulfotoluidinsäure. Fein zertheiltes Toluidin wird mit em 1½fachen Gewicht Nordhäuser Schwefelsäure allmähich und vorsichtig übergossen, im Sandbade nach und ach erwärmt, bis die Entwickelung der schwefligen Säure u heftig zu werden droht und in kaltes Wasser gegossen. ie mit Thierkohle gekochte und filtrirte Lösung giebt bis ur röthlichen Färbung eingedampft beim Erkalten schöne ellgelbe Krystallnadeln der fraglichen Säure. Sie sind iemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und estehen, bei 100° getrocknet, aus $C_{14}H_9NS_2O_6$, haben sich lso auf folgende Art gebildet:

$$C_{14}H_9N + 2.\dot{H}\ddot{\ddot{S}} - 2\dot{H} = C_{14}H_9NS_2O_6.$$

Ihre in Wasser meist sehr löslichen Salze erhält man m einfachsten durch Behandlung der Säure mit kohlensauren

Basen, einige jedoch, wie da
durch Wechselzersetzung. —
langsamer Verdunstung in sch

Aus der Mutterlauge de
boëder, die vielleicht die Dis

Monotoluylharnstoff scheid
Mischung von cyansaurem Ka
din in weissen Nadeln ab, die

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 =$$

bestehen, also das Analogon
derer zusammengesetzter Ha
lösen sich fast gar nicht in kal
in Alkohol und Aether. Sie
setzen sich in Ammoniak und
lich indem zuerst neben letz
entsteht und dieser nachher
producte giebt. Augenschein
der Name Monotoluylharnstof
so benannten.

Bitoluylharnstoff ist eine

$C_2O_2N_2\begin{matrix}H_2\\(C_{14}H_7)_2\end{matrix}$, unlöslich in
und leicht in heissem Alkoh
flüchtig und zerlegt sich mit
Kohlensäure und Sulfotoluidin
welche der Monotoluylharnstof
ist, gelingt leicht und reich
Verbindung mit frisch gefäll
wird.

Bitoluylsulfoharnstoff entste
von Toluidin mit Schwefelkoh
bis die Schwefelwasserstoffen
Nach Abdestillirung des Schw
aus der alkoholischen Mutter
massen aus, die mehrmals um
zugespitzte Prismen übergehe
sublimiren unzersetzt, sind u

kohol, nicht sehr reichlich löslich in heissem Alkohol und sitzen in Lösung einen stark bitteren Geschmack. Die impfe der Verbindung riechen entfernt nach Anisöl. Bei 0^0 getrocknet ist die Zusammensetzung $C_2S_4(C_{14}H_7)H_2N_2$.

Toluyläthylharnstoff bildet sich bei Einwirkung von cyanurem Aethyloxyd auf fein zertheiltes Toluidin. Die unter hr heftiger Reaction entstandene gelbliche Masse krystalirt man aus stark gewässertem Weingeist kochend um d erhält farblose Krystalle, $C_2O_2(C_4H_5)(C_{14}H_7)H_2N_2$, die ihren Eigenschaften ganz dem Phenyläthylharnstoff gleien. Ihre Bildung geschieht durch Addition der Elemente s cyansauren Aethyloxyds zu denen des Toluidins:

$$C_{14}H_7N + C_4H_5O\dot{C}y = C_{20}H_{14}N_2O_2.$$

Toluylsuccinamid und *Bitoluylsuccinamid.* Wenn man iche Theile Toluidin und Bernsteinsäure einige Zeit auf m Sandbade erhitzt, so entweichen Wasserdämpfe und ; erkaltete krystallinische Masse giebt an heisses Wasser s Toluylsuccinamid ab, welches beim Erkalten sich in blosen Krystallen ausscheidet, $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_7)\\(C_8H_4O_4)\end{matrix}\right\}N$. Diese sind löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether d ohne Zersetzung flüchtig.

Das in heissem Wasser unlösliche Bitoluylsuccinamid det silbergraue Blättchen, die durch Umkrystallisiren aus issem Alkohol gereinigt und bei 100^0 getrocknet aus $\left.\begin{matrix}{}_{14}H_7)_2\\{}_8H_4O_4)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ bestehen.

Cyantoluidin, welches Hofmann zuerst beschrieb ohne analysirt zu haben, ist vom Verf. mit dem voraussichthen Ergebniss der Zusammensetzung $(C_{14}H_7)H_2NC_2N$ alysirt worden. Löst man es in überschüssiger Salzsäure, entsteht nur salzsaures Toluidin, kocht man aber die r bis zur Neutralität mit Chlorwasserstoffsäure versetzte isung, so erhält man ein weisses Krystallgemisch, weles sich durch kaltes und heisses Wasser in drei verschiene Theile zerlegen lässt. Ohne diese näher untersucht

zu haben, meint der Verf.,
salzsaurem Toluidin wahrsch
und Bitoluyloxamid gebildet l

LV

Ueber die salpet

Das vom W. Hampe (Ar
334) mitgetheilte Resultat sei
petrigsaure Salze ist etwas sp
handlung Lang's (s. dies. Jo
von dieser Kenntniss zu besit
den Beobachtungen Lang's
im Nachfolgenden hauptsächl
hervor.

Die Darstellung des *salpe*
der Verf. nach Stromeyer'
sung mit äusserst verdünnte
bis zur Oelconsistenz abdam
Kalisulfats und Nitrats abgos
lum 90proc. Weingeists schüt
deten drei Schichten beseitigt
Weingeist), und filtrirte die m
(Salpeter- und Kalisulfatkryst
eingedampft und lieferte das
Krystallmehl, welches in Was
dunstet undeutlich blättrige
Eigenschaften und Zusamme
von Lang angeführten über
der Verf. neutral, Lang alka

Das *Natronsalz* stellte de
salz dar, reinigte es aber and
Abkochung Kohlensäure leite
sauren Bleioxyd, dem Natro
das Filtrat zur Trockne brach

kohol auskochte. Aus Wasser schiesst es in Rhomboëdern (Lang: schiefe Prismen) an, die wasserfrei sind und an der Luft zerfliessen (Lang: luftbeständig).

Das *Barytsalz* gewann der Verf. durch Erhitzen von salpetersaurem Baryt in niedriger Temperatur, Ausgiessen der dickflüssigen Masse, Lösen in viel Wasser und Behandeln mit Untersalpetersäure (aus Stärke und Salpetersäure) bis zu schwach alkalischer Reaction. Die Reinigung vollzog man nach Fischer's Methode. Die gelbe Lösung gab, langsam verdampft oder mit Alkohol überschichtet, sechsseitige Prismen mit den von Lang beschriebenen Eigenschaften bis auf die Reaction, die der Verf. neutral, Lang schwach alkalisch angiebt.

Das *Strontiansalz*, wie das vorige bereitet, erhielt der Verf. beim Erkalten der concentrirten Lösung in feinen zerfliesslichen (Lang: luftbeständigen) Nadeln, deren Zusammensetzung er mit Lang als $\dot{Sr}\dddot{N}$ annimmt, ohne sie analysirt zu haben. Bei langsamer Verdunstung bei 90° bildeten sich luftbeständige Oktaëder, $\dot{Sr}\dddot{N} + \dot{H}$, die nur wenig in absolutem, leicht in 90proc. Weingeist sich lösen. Beide reagiren gelöst neutral, Lang giebt für sein Salz schwach alkalische Reaction an.

Das *Kalksalz* stimmt in Allem mit dem Lang's überein, das *Magnesiasalz* in den Eigenschaften, nicht aber in der Zusammensetzung $\dot{Mg}\dddot{N} + 2\dot{H}$; Lang ertheilt ihm 3 At. Wasser.

Das *Nickelsalz* konnte der Verf. nicht, wie Lang, in Krystallen gewinnen, stets zersetzte sich die Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur in ein grünes basisches Salz: $\dot{Ni}_2\dddot{N}$.

Das *Zinksalz* erhielt man ebenfalls nur als basisches $\dot{Zn}_2\dddot{N}$ in Gestalt weisser unlöslicher Blättchen; ebenso das *Cadmiumsalz*, $\dot{Cd}_2\dddot{N}$, während das neutrale Cadmiumnitrit nach Lang krystallisirt.

Das *basische Kupferoxydsalz*, welches sich in blauen glänzenden Blättchen ausscheidet, hat die Zusammensetzung: $\dot{Cu}_2\dddot{N}$.



Von den Doppelsalzen k
oxydul-, Kali-Baryt-Nickeloxy
Silberoxyd-Verbindung mit g
dargestellt.

Das *Cadmium-Kali-Doppel*
Constituenten in gelinder V
zuerst gelbe Würfel, dann rh
Verf. für die von Lang mit
bindung ansieht (ohne sie an
Würfel werden beim Umkry
luftbeständig, wenig in Alk
ohne beim Kochen sich zu
$2.\dot{C}d\ddot{N}+\dot{K}\ddot{N}$.

Das *Kali-Bleioxyd-Doppels*
einer mit überschüssigem Kal
lösung als Brei nadelförmiger
umkrystallisirt orangegelbe
ist luftbeständig, sehr leicht i
löslich und besteht aus: $3.\dot{K}$

Das *Kali-Kupferoxyd-Dopp*
Luftpumpe oder in ganz gel
men aus, die im durchfallen
flectirten schwarz aussehen.
wenig warmem Wasser umkr
sung, namentlich in höherer
wobei das oben erwähnte ba
Die Krystalle sind getrockn
leicht in Wasser, ein wenig
hen aus $3.\dot{K}\ddot{N}+2.\dot{C}u\ddot{N}+\dot{H}$.

LIX.

Notizen.

chtigungen zu der Abhandlung von F. Crusius: er die Erschöpfung des Bodens durch Cultur".
(Dies. Journ. LXXXIX, 403.)

finden sich in der Abhandlung von Crusius zwei ngsfehler, die übrigens den Inhalt derselben nicht

409, Zeile 2 und 5 von oben und p. 417, Zeile 4 ten ist das Wort *„jährlich"* zu streichen. Es sind, belle II es ausweist, die 5jährigen Durchschnitts- von 1826—1830 und von 1856—1860, nicht die ein- ı mit einander verglichen.

rrigirt man diesen Fehler, so tritt der Einfluss der ıfung des Bodens durch Cultur noch schärfer hervor. ie 49 Ctr. Phosphorsäure, welche p. 417 unten ganz als *„jährlicher"* Verlust angegeben worden sind, sind cht der Erfolg einer Steigerung der Ernte auf hock Garben und 3000 Scheffel Körner mehr, son- n einem Fünftel dieser beiden Zahlen, und dabei erliert also der Boden jährlich 49 Ctr. Phosphor-

rner beträgt die Summe Kali in Tabelle IV, p. 413 74,87, sondern 707,81. Es ist offenbar beim Addiren len statt 36,60 der letzten Zeile die rechts daneben e aus der mit Kieselsäure überschriebenen Spalte nommen. In Folge dessen beträgt also auch auf lie Kalivermehrung nicht 444 Ctr., sondern 411 Ctr. ımt bei dem Zweck der Berechnung wenig auf diese ıng an, da die berichtigte Differenz den Sinn der olgerungen nicht ändert.

2) Reduction des Eisenchlor und Gold. Reduction der Palladiums d

Béchamp und Saint LXXXIV, 382) gezeigt, dass mit Platin zu Chlorür reduci veranlasste C. Saintpierre (zu Versuchen über das Verhal dem Platin ähnlichen Metaller

0,14 Grm. Palladium, du ten, wurden mit Eisenchlorid einer Zersetzung des Eisench wie sie Personne in conce eine verdünnte, schwach saure selbe stets auf dem gleiche Vergleich wurde gleichzeitig sich gekocht. Nach ½ Stund eine bemerkbare Reduction 1 Stunde war alles Palladiu Schwefelwasserstoff gefällt ga für sich allein gekochte Eiser blieben.

Um sich zu überzeugen, durch die geringe Menge der worden war (Palladium löst Salzsäure) kochte der Verf. 0,(lich verdünnter Salzsäure, beo digem Kochen keine Einwirk rigem Zusatz von sehr v 7—8stündigem Kochen wieder

Gold greift das Eisenchl sehr schwer an; blattförmiges ges gab nur Spuren von Red

Die reducirende Wirkung

---

*) Vollkommen neutrale sehr setzt sich bekanntlich nach Béch dung von unlöslichem basischen O

ehr verschiedene, und es ist auffallend, dass das Palladium in in Salzsäure lösliches Metall weniger reducirend wirkt ls Platin und selbst als Gold.

Nach diesen Erscheinungen war zu vermuthen, dass las Platin auch dem Goldchlorid und Palladiumchlorid das Chlor zu entziehen vermag. Der Verf. erhitzte deshalb Platin mit diesen Chloriden in verschlossenen Röhren, um len Einfluss des Staubes der Luft zu umgehen auf 100°. 1,177 Grm. Platinblech wog nach dem Erhitzen mit verdünnter Palladiumchloridlösung während 18—20 Stunden nur noch 1,175 Grm. Es waren also 0,002 Grm. Pt gelöst, und am Boden der Röhre fand sich metallisches Palladium reducirt.

Ein 1,5820 Grm. wiegendes Platinblech während ungefähr 18 Stunden mit Goldchloridlösung gekocht gab keine Fällung, dagegen war das Blech schwach vergoldet, es wog nun 1,5855 Grm. und in der Flüssigkeit war Platin gelöst.

Nach der Gleichung $2.Au_2Cl_3 + 3Pt = 3.PtCl_2 + 4Au$ ieht man, dass die Vergrösserung des Gewichts des Platinlechs, unter Berücksichtigung des gelösten Platins, im ichtigen Verhältniss zum reducirten Goldchlorid steht, denn ür 300 Pt scheiden sich fast 400 Au ab.

Darstellung der Wolframsäure und einiger krystallisirter Salze derselben.

Nach H. Debray (Compt. rend. t. LV, p. 287) erhält nan leicht wasserfreie und krystallisirte Wolframsäure, venn man über ein Gemenge aus wolframsaurem Natron und kohlensaurem Natron einen Strom von Chlorwasserstoffäure gehen lässt. Das im Platinschiffchen befindliche Gemenge wird in einer Porcellanröhre zu lebhaftem Rothglühen rhitzt, und man findet alsdann die Wolframsäure im zuückbleibenden Kochsalz in Form von rectangulären Prislen oder in Trichtern von dunkelolivengrüner Farbe; erhitzt man bis zur hellen Rothgluth und in raschem Gasrom, so sublimirt alle Wolframsäure und setzt sich an

den Röhrenwänden in Krystal
bildung ab.

Die gewöhnliche Wolfram
aus sehr kleinen durchsichtig
Form aber nicht deutlich z
nach obigem Verfahren darge
sen fast schwarzen und undu
ten wird. Der Unterschied b
Grösse der Krystalle zu lieg
liche Wolframsäure in einen
wasserstoffsäure stark erhitzt,
stalle des Sublimats das Anseh
säure, während die grössten
metern Seitenlänge, ganz da
benen haben, und man find
schen beiden.

Es zeigt sich also auch
suchen über die Einwirku
amorphe Oxyde, dass die mei
krystallisirten Zustand überg
muss annehmen, dass zuerst
das Oxyd ein Chlorür und
dann wieder auf einander rea
und krystallisirtem Oxyd, un
stallisirte Oxyd weniger ein
amorphe. Gehen diese Reac
einem langsamen Strome vor
sirte Product am Orte seiner
einen raschen Säurestrom da
es erst in einiger Entfernung
kung unter Abscheidung von
Es ist sogar möglich, dass in
peratur durch das Gasgemen
wird, welches in gewissen bei
schen dem Wasser, dem Chl
findet, wobei die Säure das O
rend das Wasser durch Zers
wieder zu regeneriren sucht.

Die Eigenschaften der

sind nicht wesentlich verschieden von denen der gewöhnlichen stark geglühten Säure.

Wird wolframsaurer Kalk gemengt mit Kalk im Chlorwasserstoffstrom erhitzt, so erhält man Krystalle von neutralem wolframsauren Kalk, eingeschlossen von dem entstandenen Chlorcalcium. Das Salz krystallisirt wie die natürliche Verbindung in regulären Oktaëdern und hat die Formel CaO, WO_3.

Der Verf. erhielt auch ein wolframsaures Eisenoxydul, frei von Mangan, durch Erhitzen eines beliebigen Gemenges aus Wolframsäure und Eisenoxyd in einem raschen Strom von Chlorwasserstoff. Man findet an den kalten Röhrenwänden Wolframsäure, magnetisches Eisenoxyd und in vorwiegender Menge schöne glänzende Krystalle einer Oxydulverbindung, die identisch sind mit den Krystallen des natürlichen Wolframs, und in denen also, da sie die Formel FeO, WO_3 haben, alles Mangan, welches sich im natürlichen Mineral findet, durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Erhitzt man natürliches Wolfram in einem raschen Strom von Chlorwasserstoff, so wird es vollständig zersetzt, und man findet in dem kälteren Röhrentheile Wolframsäure, Eisenoxyd, Manganoxyd, ja selbst die Chlorüre der beiden letzten Metalle, wenn die Chlorwasserstoffsäure in grossem Ueberschuss vorhanden war, und endlich Krystalle von Wolfram, deren Menge sich in dem Maasse vergrössert, als die Lebhaftigkeit des Stromes abnimmt.

---

4) Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure.

Die schon von Robiquet und Ekman untersuchte Zersetzung der Citronensäure durch Schwefelsäure hat Wilde (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 170) von Neuem untersucht.

Wenn 2 Th. Schwefelsäurehydrat ($\dot{H}\dddot{S}$) mit 1 Th. getrockneter Citronensäure im Wasserbad erwärmt werden, so entwickelt die braune Masse reichliche Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd (im Atomenverhältniss $5\ddot{C} : 3\dot{C}$) und nach



S	13,3	13

Mit Vernachlässigung des Acetc
die Entstehung dieser Säure so:

$$3.C_{12}H_8O_{14} + 4.\dot{H}\ddot{S} = 2.C_{10}H_8S_2O_{1(}$$

Dieses saure in Wasser leicht lös
geist fällbare Barytsalz, welches sich
auf Platinblech erhitzt wurmartig a
giebt mit Barytwasser neutralisirt ei
beim Erwärmen sich trübt und im I
dung kohlensauren Baryts sich zerleg

Dampft man die Lösung ein, so
ten feine Nadeln ab, die von der
durch Weingeist befreit völlig weiss
eine blättrige leicht zerreibliche neu
Diese löst sich leicht in Wasser, wen
hat die Zusammensetzung $C_6H_5BaS_2($

C	17,5		
H	2,6		
Ba		33,1	32,9
S		15,4	15,6

Die wässrige Lösung des sauren
gefällt durch Bleiessig und salpeters
dul, nicht gefällt durch Bleizucker,
und Eisenchlorid.

Die wässrige Lösung des neutr
Kupfervitriol versetzt, giebt aus de
seideglänzender grüner Nadeln. Fäll

LX.
Mittheilungen aus der neueren Geologie Schwedens.

Von

Prof. **Alexander Müller.**

Bei meinen ausgedehnten Reisen, die ich als Agriculturchemiker seit einigen Jahren durch die schwedischen Provinzen bis nach Jämtland und Ångermanland hinauf gemacht habe, ist es mir aufgefallen, dass die aus einer gewissen Tiefe des Untergrundes zufällig heraufgebrachte thonige Erde die Fruchtbarkeit der Oberfläche in hohem Grade vermehrt und demzufolge wie anderweitig Mergel Verwendung zu finden verdient; es scheint mir sogar der landwirthschaftliche Werth des schwedischen Thonmergels weniger auf dem Kalkgehalt als auf der Natur der darin enthaltenen Silicate zu beruhen*).

Dieser fruchtbare Thonboden ist nicht an einer bestimmten Farbe zu erkennen, obwohl meist umbra- oder rothbraun ist er zuweilen heller oder dunkler blaugrau, beinahe immer besitzt er deutliche Schichtung und wird danach „Schichtenthon" (*hvarflera*) genannt.

Für Darstellung von Ziegelsteinen ist er, als zu mager und kurz, weniger beliebt als der überliegende ungeschichtete Thon; an der Luft verwittert er leicht und zerfällt würflig; durch Regen wird er auf der Oberfläche nicht weisslich, wie anderer magerer Thon, indem er nur wenig (weissen) Quarzsand enthält, der durch die auffallenden Regentropfen bloss gelegt werden könnte. In chemischer Beziehung ist der schwedische Thon im Allgemeinen merkwürdig durch hohen Alkaligehalt, der bis zu 9 p.C. steigt und sonach den der käuflichen Holzasche oder des Granites mit 2 p.C. übertrifft; ebenso durch Reichthum an zeolithartigen Silicaten und mitunter auch an Phosphorsäure.

*) Vergl. *Skaraborgs Läns Tidning* 1860 und Chemischer Ackersmann 1862. p. 83.

Im Vergleich mit den n
derer Länder schien mir die
die schwedischen Thone me
Zermalmens als chemischer Ve
ich weiter hierauf eingehe, d
der Oberflächengestaltung Sc

Mit Ausnahme der an
vinzen erhebt sich das Land
ohne schroffe Steigungen k
Höhe von 130 Meter über
keinen besonders entwickel
Desto mehr Abwechslung bri
weniger einzelstehenden sch
welche über das dazwischenl
(Klippen) der skandinavisch
Gipfel dieser Landschären si
bedeckt, sondern bestehen au
ter Felsfläche mit wenig Z
den Thälern und dem Fläche
lung aller erdenklichen losen
Felsblöcken und grobem Ger
Thon, aber keinen Kaolin.

Als Unterlage oder feste
dient ebenfalls abgeschliffene
der Fels, der nach seiner min
in keiner ursächlichen Bezi
Schichten steht [1]) (siehe Zusa

Unmittelbar auf der Fel
ein schwaches Lager gröbe
darüber eine mächtigere Sch
Sand, Morast, Torfmoor oder

Unter den Geschieben
schliffenen „Rollsteine" eine
langen nordsüdlich gestreck

---

[1]) Man findet mitunter in
Gneiss und anderes Feldspathges
Contouren zu einem fast nur au
losen Gemenge verwittert sind.

cken“; sie ruhen auf Fels aber erheben sich meist über
n benachbarten Thon. Die „Trümmersteine“ (*krossstenar*)
.t unregelmässiger scharfkantiger oder nur wenig abge-
bener Begränzung, als ob sie eben aus dem Steinbruch
men, finden sich bald zu riesigen Hügeln und Wällen,
oränen gleich aufgehäuft, bald ausgestreut über weite
ächen, bald liegen sie einzeln in Thonlagern und Sand-
hichten, bald unbedeckt an der Oberfläche als erratische
öcke.

Wenden wir uns zurück zu den erdigen Schichten,
s dem in agriculturchemischer Beziehung wichtigsten
liede der neuesten Formation.

Zunächst der Felsunterlage oder deren seichten Decke
on Geröll und Sand ist der „Schichtenthon“ abgelagert;
essen schiefrige Beschaffenheit ist bedingt durch zwischen-
egende Sandschichten, welche parallel den Contouren der
els- oder Geröllunterlage laufen und bald aus feinerem,
ald gröberem Material gebildet sind und bald in papier-
ünnen, bald in fingerhohen Lagen mit verschieden dicken
honlagen abwechseln.

Auf diesem Schichtenthon ist ein anderer Thon ohne
utliche Schichtung abgelagert, meist ohne vermittelnden
Übergang. Wegen seiner vorzüglichen Plasticität eignet
sich in hohem Grade für Ziegelfabrikation, bildet aber
nen schweren Ackerboden. In der chemischen Zusammen-
tzung ähnelt er dem Schichtenthon, pflegt aber weniger
kali zu enthalten und ist nahezu frei von kohlensaurem
alk. Nach der Farbe, welche in der Tiefe gewöhnlich
auschwarz ist (von eingemengtem Schwefeleisen, hydrati-
hem Eisenoxydulsilicat und organischer Substanz) und
ch oben hin, sowie auch beim Liegen an der Luft, licht-
augrau wird, ist dieser Thon „Blauthon“ (*Blålera*) genannt
orden.

Vielerorts ist der Blauthon von einem sandigen Thon-
hluff (Gähr- oder Fliessthon) feinem oder gröberem Sand
erlagert. Gewöhnlich findet sich nahe der Grenze des
ntergrundes und der Ackerkrume oder Dammerde, unab-
ngig von der mineralogischen Zusammensetzung des Bo-
ns ebensowohl in Thon, als Sand und Geröll, ein erheb-

licher Gehalt an Eisenoxydl
Gehalt an Eisenoxyd- oder -c

Der oben erwähnte Para
schichten ist kein ganz vollst
nen Lager auf einem Quersc
in der Mitte des Thales zeig
sich auskeilen; ein ähnliche
thalaufwärts mit gleichzeitig
mengtheile.

Obwohl man bei Bohrv
derten Thonformationen oft i
wohl in der Tiefe als an de
dere Glied vermisst, so kann
über weite Landstrecken ve
Rollsteinsrücken parallele S
Breite und vielfach grössere
liegenden zahllosen kahlen
rinnen. So trifft man einen
Thonmergel[2]) entlang der
Gefle bis nach Schonen hin;
ternsees findet sich ein lange
Schichtenthon; westlich von d
ein umbrabrauner Schichtenth
sowohl nördlich vom Wener
Westgothland begegnet. D
braune Schichtenthon sind
An der Westküste Schweden
auf trifft man wieder einen (
Thonmergel mit eingestreute

So wenig Zuammenhang
theilen der Felssubstanz und
lagerten losen Bildungen w
dürften diese doch der Ent
flächenbeschaffenheit ihrer U
legen Zeugniss ab von de
einer *Eisperiode mit mächtigen G*
Lage des gegenwärtigen Festlan
das jetzt noch in Grönland (i
geschieht, die Erdoberfläche

ɜeresspiegel abgeschliffen und gewaltige Felsmassen und einscherben dem Meere zugeführt, welches damals wahrheinlich vom Eismeer bis nach Mitteldeutschland hinein :h erstreckte und über dem grössten Theil des jetzigen hwedischen Festlandes sich ergoss als ein Kälte bringen-:r Polarstrom zur Ausgleichung der weiter westlich vom exikanischen Golf zuströmenden Wassermassen!

Je nachdem die mit Felsbrocken beladenen Eisberge eithinaus ins Meer schwammen oder am Festlande und ıf Klippen strandeten, bildeten sich auf dem Meeresboden :i dem allmählichen Aufthauen zerstreute erratische Blöcke ler Trümmerfelder[3]) (*krossstensfält*). Eines Theiles beächtigte sich die Fluth, rundete durch ununterbrochenes ollen die scharfkantigen Steinscherben und warf sie in ıngen Rollsteinsrücken am Ufer aus oder setzte sie in reiten Sandbänken im Stauwasser ab. Der feine Getscher-:hlamm folgte weit hinab mit nach dem Süden[4]).

Als durch fortfahrende Hebung des Landes der Zufluss ɜs Polarwassers allmählich abgeschnitten ward, schränkte n milderes Klima die Gletscher auf ein immer engeres ɜbiet ein und deren Zermalmungsproducte begannen in m aus dem Polarstrom entstandenen weniger bewegten nnenmeere, der Ostsee, näher dem Orte ihrer Entstehung :h abzusetzen wie gepochtes Erz in den Schlammfängen r Bergleute! Der feinere Staub der weicheren Mineralien d Gesteinarten, des Feldspathes, Glimmers, der Hornende, des Thonschiefers, Kalksteins u. s. w. wurde durch e Gletscherwasser und den Wogenschlag weiter hinaus in e See geführt; die gröberen Brocken sanken schneller ıd näher der jeweiligen Küste zusammen mit den härteren ıd darum weniger feingemahlenen Quarzkörnern, wenn cht auch diese Materialien durch reichlicheres Zuströmen n den Gletschern oder durch die stürmische See von ɜit zu Zeit einmal weiter hinausgeschwemmt wurden.

So bildete sich der Schichtenthon, ein Schlämmungsoduct der durch Gletscherthätigkeit mechanisch zermalmı Gesteine, von feinerer Beschaffenheit sowie reicher an kali und ärmer an Quarzsand[5]) im jetzigen Tiefland als ch den Höhen; er verdient den Namen: *Gletscherthon*.

Wenn man auch annimn
Erd- und Sandtheile gleichn
gewissermaassen ausgesiebt w
mehr in den Thalstreckunge
weil sie der Schwerkraft fol
abgeschliffenen Klippwänden
weil sie bei der geringsten S
Aufschlämmung anheimfielen
höherem Grade statthaben, j
sich stetig erhebenden Land

Vergleichsweise hatte bi
sich ruhig und ungestört a
Mündung der Eis- oder Wa
der Meeresströmungen wurde
wenigstens verändert. Eine
musste aber eintreten in den
land, indem es an und über
sive in Meeresküste verwan
preisgegeben wurde.

Die anströmenden Wog
oder Schlammschicht der a
des sich erhebenden Gestade
sie mit wiederholter Umschl
unterhalb der Wellenbewegu
zurücklassend nur den grö
eingestreuten grösseren Ste
mehrend durch das vom W
bene Gerölle [6]). So geschieh
der Küste, aber meistens
Schlammablagerungen (Glets
späteren Producten der Ums
thon) überdeckt worden, das
abspülenden Brandung lieg
welche durch die allmähliche V
Festland bedingt war, haben wi
verhältnisse der verschiedenen Th
rung dafür, dass der Thon viel
röll überdeckt ist. In Betrac
flächengestaltung, welche de

gen ist, können wir keine vollkommene Gleichmässigkeit den Diluvialbildungen erwarten. Wenn Schwedens Oberiche von einer geometrisch vollkommenen schiefen Ebene bildet wäre, würde sicherlich nicht viel von den losen ebilden der abspülenden Thätigkeit der Brandung wideranden haben, allein diese wurde gebrochen und gemildert irch die Schären, mit denen das aufsteigende Land sich rtwährend umgab wie mit schützenden Vorposten [7]).

Ueberall bildeten sich langgestreckte Buchten, welche m Theil allmählich in Binnenseen übergingen — auf rem Boden müssten wir am besten die Geschichte der ccessiven Ab- und Ueberlagerungen studiren können.

Mit der Erhebung über den Meeresspiegel wurde das ind den Einflüssen der Atmosphäre und der organischen 'elt preisgegben.

Wenn Gestein an der Luft liegt, so vereinigen sich ssen Bestandtheile mit Sauerstoff, Wasser und Kohlenare, es tritt eine chemische Verwitterung ein, demgemäss rwandelt sich der Schwefelkies des Alaunschiefers in senvitriol und Ocher; der Kalk und die Magnesia des armors lösen sich in kohlensaurem Wasser und die einmengten Chlorit- und Talkblätter werden als glimmernlicher Sand blosgelegt; Granit zerfällt zu Kaolin und uarz- und Glimmersand, während kieselsaures Alkali ausdlaugt wird. Die Pflanzenwelt beschleunigt die Verwitteng, indem die Wurzeln die nöthige Nahrung vom Gestein ifsaugen und indem die Pflanzenreste durch Verwesung ne stetige Quelle von Kohlensäure, Salpetersäure, Schwel- und Phosphorsäure werden. Ist der Zutritt des atmobärischen Sauerstoffs abgeschlossen, so erfolgt die Veresung auf Kosten der Mineralien; der gelöste Eisenvitriol ird als Schwefeleisen ausgefällt, der unlösliche Ocher zu isenoxydul reducirt, welches von kohlensaurem Wasser löst und fortgeführt wird [8]).

Auch in anderer Richtung wirken die Organismen, sie agen durch sich selbst zur Vermehrung der Sedimentation i; die zugeschlämmte Erde wird gemengt mit Muschelbalen (Muschelmergel), mit Kieselpanzern (Infusorienerde) [9]) ier mit Moor und Moosen bedeckt.

Eine scharfe Grenze zwiscl
durch die primitive Ablageru
mehles entstanden sind, und s
und dem Einfluss der organiscl
lässt sich nicht ziehen; man m
genannten Einwirkungen berei
mung eine überwiegende Bede
daraus erklärt sich, warum die
zäher und tauglicher für Zieg
teren (der Schichtenthon), ab
die Landwirthschaft, mit Aus
wegen der geschützten Lage
vollen organischen Reste in
und anhäufen konnten.

Bei Durchforschung der
Vorzeit auf der Erdoberfläche
der Mensch versucht, als Ur
der Natur für die Vergangenh
beobachtet, allein man vergiss
schauung dessen, was aus der
die zwischenliegenden Jahrn
nehmen. Wahrscheinlich geb
derungen der Erdoberfläche i
Vorzeit nichts nach, obglei
durch Gletscher zertrümmert
witterung ist an deren Stelle g
im Meere ist abgelöst worden
Meteorwasser.

Jeder Regenschauer löst
witterungsstaub von der Erdo
der Höhe nach der Tiefe; in
tropfen in immer weiteren Ri
sich vereinigen, gräbt das Wa
gebildete Ablagerungen und
Aufschlämmung von Thon un
grössere Blöcke vor sich her,
setzen, sei es in Landseen ode
die Natur an der Ausfüllung
bricht ein Bergsee seine Dän

ımt die Wasserfläche ab und das feste Land erobert ein ıes Gebiet für seine Einwohner. In gleicher Weise wirkt wohlconstatirte fortdauernde Hebung des Festlandes er die Meeresfläche [11]).

Zusätze.

1) *Die Unabhängigkeit der Erdschichten von der Zusammen-ung der Felsunterlage* lässt sich am Leichtesten durch die - oder Anwesenheit von kohlensaurem Kalk in den auf khaltigem oder kalkfreiem Gestein ruhenden Erdschichten ennen. Reicher Thonmergel findet sich über Strecken gebreitet, in denen nur granitische Gesteine auftreten; in diesen vorkommenden Urkalkstöcke haben nichts mit n Kalkgehalt der auf ihrer abgeschliffenen Oberfläche gelagerten Erde gemein; höchstens trifft man ihre Be-ndtheile als Trümmergestein oder Kalksand in den iso-en granitischen und quarzigen Sandrücken eingemengt. ıgekehrt ist silurischer Kalkstein mit granitischer Erde ıe merkbaren Gehalt an kohlensaurem Kalk bedeckt, wo-n nicht dieser von eingebetteten Muschelschalen herrührt.

2) *Der Kalkgehalt des geschichteten Thonmergels* rührt hst wahrscheinlich nahezu ausschliessend von gemahle-n silurischen Kalk her. Darauf deutet das Vorkommen ı Schieferfragmenten sowie von grösseren Kalkstein-cken. Letztere sind meist kuglig- oder scheibenartig ıd geschliffen und ähneln bei flüchtigem Betrachten Thon-rtel, der auf eine harte Unterlauge aufgetropft und er-tet ist. Man nennt sie *Hexenspiele* (*Marlekar*, woraus rumpirt *Mallrickar* geworden ist).

Die sehr charakteristische *Chokoladfarbe des geschichteten mmergels* scheint durch Mischung von rothem wasserfreien enoxyd, wie solches aus verwittertem Eisenspath ent-ht und meist die Verwitterungserde der Kalkgebirge bt und von blaugrünem Eisenoxydoxydulhydrat oder hwefeleisen u. s. w. bedingt zu sein. Nach dieser Farbe l der physikalischen Beschaffenheit kann der geschichtete onmergel erkannt werden, wenn auch der kohlensaure lk im Laufe der Zeit ausgewaschen worden ist.

3) *Die Trümmerfelder* mac
Theil des schwedischen Fes
sind sie in Kronobergslän
durchgehends aus Bruchstüc
Hohlräume sind meist durc
ausgefüllt. Im gröberen S
während der feinere Sand r
seiner chemischen Zusamme
Schichtenthon abweicht.

4) *Der stetige Zusammenh*
dem Dänemarks und des nördl
reren Forschern bezüglich
nachgewiesen worden ist, g
gen Ablagerungen; so z. B. z
der Wiesingsinsel im Wetter
jenigen von Schonen, Laal
auch der norddeutsche Lö
sein? Der Sund und die
hebung des Landes über d
ausgegraben worden, zum A

5) Die bis jetzt in mei
Analysen schwedischer Thone u
derbare Uebereinstimmung
durch Untersuchung des säc
haltenem Resultate, z. B.:

	Scheere Gneiss.	
Eisenoxyd	6,7	p.C
Thonerde	15,8	„
Manganoxydoxydul	0,1	„
Kalk	2,5	„
Magnesia	2,0	„
Kali	4,8	„
Natron	2,1	„
Kieselsäure	66,0	„
Geglühte Substanz	100,0	p.C

*) Vergl. auch Handtke's
Analysen von granitischem Ver
schaftlichen Versuchsstationen"

**) Die Zusammensetzung is
Eisenstuck, meines Assistent

In der Thonerde sind 0,1— 02 p.C. Phosphorsäure (und jetzt unbestimmt gebliebene Mengen Titansäure) einriffen, der Gehalt des Mergels an kohlensaurem Kalk in Abrechnung gebracht worden. Zahlreiche Thonpro- enthielten einige Procente mehr Thonerde und Alkali weniger Kieselsäure, Kalk und Magnesia; andere (Ackerme) waren reicher an Kieselsäure (bis zu 77 p.C.) mit n entsprechend niedrigeren Gehalt an den übrigen Bendtheilen (bis herab zu 5,5 p.C. Alkali). Unter allen denarten, deren Analysen mir bekannt geworden sind, nur der (Gletscher?) Schlamm der Nolla*) einen dem obigen Bodenarten nahe kommenden Alkaligehalt p.C.) Concentrirte Salzsäure zieht aus den schwedien Bodenarten aus: ziemlich alles Eisen, Calcium und ngan; ungefähr ein Drittel der Thonerde, der Magnesia des Kali sowie ⅓—½ p.C. Kieselsäure, von welcher doch ach 12—18 p.C. in Soda gelöst werden. Das Natron bt fast ganz im Rückstand.

Wie ich an anderem Orte**) bemerkt habe, kommt Eisenoxyd in diesen Bodenarten nur ausnahmsweise Hydrat vor, sondern zum bei Weitem grössten Theil Bestandtheil *eines Silicates, dem ich mit* Way *und* Eichhorn *its seit einigen Jahren den Hauptantheil an der Absorptionsgkeit der Ackererden für gewisse Stoffe zuschreiben zu sen geglaubt habe.* Rautenberg's Versuche sprechen die Richtigkeit dieser Vermuthung. — Dem alkalihen sogenannten unlöslichen Rückstande, der bis jetzt Bodenanalysen gar sehr vernachlässigt worden ist, wird n bei dessen feiner Zertheilung eine hohe Bedeutung für Pflanzenleben nicht absprechen können.

Ich beabsichtige, die begonnenen Bodenuntersuchungen, weit es die verfügbaren Kräfte gestatten, fortzusetzen, nd in Hand mit geognostischer Beobachtung, hauptsächl als Hülfsmittel für geognostische Beurtheilung, weniger Erwartung *directer* Ergebnisse für Pflanzencultur. Um ecte Schlüsse von der Analyse auf die Tauglichkeit des

---

*) Henrici, Journ. für Landwirthschaft. 1862. p. 533.
**) Landwirthschaftliche Versuchsstationen IV, 226.

Bodens für Pflanzenerzeug
lytischen Methoden, wie
schritte des letzten Decer
in ihrer Kindheit. Abgese
fusibeln und absorbilen B
niss der näheren Bestandthe
Dunkel. In qualitativer
vortreffliche Dienste, abe
nie ersetzen. Als ein dr
zunächst eine befriedige
quantitativ bestimmen zu
handlung mit Phosphorsä
Al. Mitscherlich's Vor
mit Soda zum Ziel.

Für Beurtheilung der
die Bestimmung der Ges
schiedenen Bodenbestandt
Dienste; doch ist es hi
Schlämmung genauer als
geschwindigkeit im weite
tiren (Wasserdruck und
tere Angaben gar wenig)
und Fallhöhe die Susper
mungsgeschwindigkeit ab
Leider aber machen sic
cifischen Gewichtes und
tung als incommensurable

Will man aus den je
sultaten, die bei Unters
arten gewonnen worden
so dürfte derselbe darin
gendwo ein besseres Mat
düngung anzutreffen sein
alle Zeiten vor einer unh
an Alkali und löslicher K
ein zeimlich magerer Th
haltbare Ziegel liefern k
für Fabrication von Cem
kalicarbonat sich empfiehl

6) Für *die Entstehung von Rollsteinrücken* gewährt die
silbench, welche die Insel Portland mit dem englischen
lande bei Weymouth verbindet ein äusserst lehrreiches
piel.

Dass die allmähliche Erhebung einer seitlich mit Thon
ckten Sand- oder Rollsteinbank an und über die Meeres-
e *ein gegenseitiges Ineinandergreifen und Einkeilen* dieser
lde veranlassen müsse, dürfte eine naheliegende Ver-
ung sein.

7) Die Gegenden von Schweden, welche offener für
enschlag gelegen haben, zeichnen sich in der That
ı *Sandflächen* aus; die Sandbedeckung der norddeutschen
ıen scheint auf ähnliche Weise erklärt werden zu müssen.

8) Von dem *verwitterungsgünstigen Einfluss der Pflanzen-*
legt die Beschaffenheit der von Torfmooren bedeckten
ıe und Sandkörner ein sprechendes Zeugniss ab. Die
ren sind von einer ausgebleichten losen Verwitterungs-
umgeben; die letzteren, wofern sie aus Feldspath und
ichen Mineralien bestanden, erscheinen unter dem Mi-
kope als zerfressene lose Silicatskelette.

Zur Zerstörung der eisenhaltigen Silicate, die im All-
einen für Verwitterung sehr geneigt sind, ist vielleicht
bei Fäulniss allzeit entstehende Schwefelwasserstoff von
ntlichem Einfluss, indem er durch Bildung von Sulfu-
lie Auflösung des Eisens in kohlensaurem Wasser vor-
itet.

Das Eisen muss für einen der am meisten beweglichen Boden-
ndtheile angesehen werden; es ist in steter Wanderung
chen dem Untergrund und der Oberfläche begriffen.

In Berührung mit organischer Substanz wird das Eisen-
l bei mangelndem Luftzutritt in lösliches Oxydulcarbo-
verwandelt (bisweilen nach intermediärer Bildung von
vefeleisen), welches mit dem meteorischen Wasser ver-
t und bald in eisenhaltigem Drain- oder Quellwasser
ler zu Tage kommt, bald nur mit der Bodenfeuchtig-
oder dem Grundwasser in der trocknen Jahreszeit nach
Oberfläche hinwandert, bis es durch den von Oben ein-
genden atmosphärischen Sauerstoff wieder ausgefällt wird.
für ist besonders Sand und Schichtenthon günstig, zu-

mal wenn diese aus mech
entstanden sind.

Wenn nicht überall, so n
Angeführten erklärt werden
wurzeln (in dem feinen Sand
Eisenocher petrificirt werde
Thonböden zunächst der Ac
ist; warum Haidesand unter
weiss erscheint, gleich daru
warum anderweitig der Unte
boden mit Sumpferzschollen
Gewicht angefüllt ist. Ich l
dass der grösste Theil des
erzes auf dem Festlande geb
herausgeschlämmt worden i
Bodenbrennens mag mitunte
wasserfreien Eisenoxyds aus
beruhen.

9) Schweden ist reich an
mergel, der mit wenig Silic
Salzseethieren, theils von Si
und noch fortwährend gebildet
Werth ist bei Weitem gering

Auch sogenannte *Infusor*
tenheiten, sowohl in (zum Tl
als unter Torfmooren auf kal
hafte Auftreten an letzterem
Beweis dafür, dass die kies
besonders günstige Bedingun
funden haben, sondern ber
früher reichlich dazwischen
Substanz allmählich aufgelös

10) Manche derartige *D*
Zeit stattgefunden, z. B. der
Jedenfalls hat auch der Mäh
den Sandrücken durchbroc

*) Prof. Wicke macht auf äl
burger Haide aufmerksam.

partiellen Ueberschwemmungen sind an den gestörten und unregelmässigen Lagerungsverhältnissen der losen Erdbedeckung unterhalb der durchbrochenen Dämme deutlich erkennbar.

11) Man schätzt die Erhebung des Festlandes, z. B. bei Stockholm auf 0,6 Meter in 100 Jahren; wo in historischen Zeiten für (kleinere) Schiffe offene Wasserstrassen gewesen sind, ist jetzt trocknes Land. Südlich von Stockholm ist die Erhebung geringer.

LXI.

Ueber den Nachweis der Thonerde mittelst Carminsäure und über das Verhalten verschiedener carminsaurer Salze zu einigen Reagentien.

Von

C. Luckow in Deutz.

In einer früheren Mittheilung: „die Anwendung der Cochenilletinctur in der Alkali- und Acidimetrie", Band LXXXIV, p. 424 dies. Journ., führte ich bereits an, dass, wenn man Cochenilletinctur zu den Lösungen neutraler Thonerdesalze setzt, oder wenn man alkalische mit der Tinctur gefärbte Thonerdelösungen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure neutralisirt in Folge der Bildung von carminsaurer Thonerde schön carminroth gefärbte Flüssigkeiten erhalten werden, deren Farbe beim Ansäuern mit einer von den genannten Säuren nicht sofort verschwindet, sondern erst nach einiger Zeit in Orange übergeführt wird.

Dieses Verhalten der Carminsäure zur Thonerde hat für die Anwendung der Cochenilletinctur in der Alkali- und Acidimetrie allerdings den Nachtheil, dass sich namentlich alkalische, thonerdehaltige Flüssigkeiten, z. B. eine Thonerde-Natron enthaltende Lösung von calcinirter Soda, nicht



Carminsäure zur Thonerde und auf d
digkeit der carminsauren Thonerde ir
Säuren — namentlich wenn die saure
erhitzt wird, — im Vergleich zu allen
ren Salzen. —

Die in der Cochenilletinctur vor
minsäure ist eine ziemlich starke Säu
säure fast gleiche Stärke hat — siehe
daher die einfach — und doppelt –
der Alkalien und alkalischen Erden
reinem und Kohlensäure haltigem Wa
ebenso die gelösten alkalischen Schwefe
überhaupt alle Salze, deren Säure sch
säure ist.

In solchen Salzen lässt sich mitt
und einer starken alkalimetrischen Sä
analytisch bestimmen, wie aus folgen
vorgeht:

6,297 Grm. Borax wurden in 250
10 C.C. dieser Lösung, enthaltend 0,
darin 0,0410 Grm. Natron, erforderten
genau 1,3 C.C. Normalschwefelsäure,
tron entsprachen. Wurde der Versuch
angestellt, so waren 1,4 C.C. Säure,
Grm. Natron erforderlich um die zwis

tron entsprechen. Man ersieht hieraus, dass schon die Carminsäure im Stande ist, das eine nur schwach gebundene Aequivalent Natron der Phosphorsäure zu entziehen. Unter Anwendung von Lakmustinctur wurde ganz dasselbe Resultat erhalten. Setzt man daher Cochenilletinctur zu den Lösungen solcher Salze, so nehmen dieselben, je nach ihrer Concentration, violett-carminrothe bis dunkel-violette Färbungen an, aber beim Zutröpfeln von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure geht diese Farbe, sobald die Basis oder, wie beim phosphorsauren Natron, ein äquivalenter Theil derselben von der stärkeren Säure gebunden worden ist, in Orange über. Diese orangene Farbe der verdünnten freien Carminsäure erleidet daher auch keine Veränderung bei Zusatz von etwas Cochenilletinctur zu den Lösungen oder unlöslichen Niederschlägen derjenigen neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden, deren Säure stärker ist als die Carminsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Jodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Oxalsäure, Weinsäure) — weil in diesem Falle sich kein carminsaures Salz bilden kann. Dieselbe orangene Färbung nehmen auch die Lösungen der sauren Salze der vier letztgenannten Säuren, so wie die Lösungen aller freien Säuren bei Zusatz der Tinctur an, welche die Farbe der Carminsäure nicht zerstören. Concentrirte und auch schon mässig verdünnte Salpetersäure, salpetrige Säure, die Salzbildner und ihre Sauerstoffsäuren zerstören dieselbe schnell.

Besondere Beachtung verdient das Verhalten der Carminsäure zu den essigsauren Salzen.

Setzt man Cochenilletinctur zu den verdünnten Lösungen der essigsauren Alkalien, so erhält man violett-carminroth gefärbte Flüssigkeiten, auch wenn die Lösung etwas freie Essigsäure enthält. Lässt man aber in die so gefärbte neutrale Lösung Normalschwefelsäure unter Umrühren zutröpfeln und erhöht auf diese Weise nach und nach ihren Gehalt an freier Essigsäure, so tritt ein Punkt ein, wo die ursprüngliche Farbe anfängt in Orange überzugehen, auch wenn noch unzersetztes essigsaures Salz sich in der Lösung befindet. Die hierauf bezüglichen Versuche zeigten, dass dieser Punkt dann einzutreten beginnt, wenn durch die



aber grössere Mengen der letzteren
minsauren Salzes verhindern und das

Ein ganz ähnliches Verhalten z
Salze der alkalischen Erden und ein
oxyde, wenn sie in verdünnten Lösu
zusammentreten. Die hierbei erhalte
sitzen mehr oder minder eine ins
carminrothe Farbe, während die co
dunkel violette Farben annehmen, un
derschläge darin erhalten werden.

Aus diesem Verhalten der Carmi
den Salzen der anderen Säure gege
Schluss ziehen, dass beide Säuren nahe
sind. Es geht ferner daraus hervor,
Essigsäure mit Cochenilletinctur und
man von dem letzteren so viel zusetz
minrothe Farbe der Lösung in eine vio
gegangen ist, die bei weiterem Zusat
an Intensität zunimmt, ein Zeichen, d
der Lösung befindet. Durch Abzug
von dem verbrauchten Volumen des K
die Menge des letzteren, welche zur
säure erforderlich war.

Mit Bezug auf die Thonerdereacti

.e carminrothe Färbung bei Gegenwart von freier Säure
Essigsäure — erhalten wird.

Diese Täuschung kann jedoch nicht eintreten, wenn
› Lösung des essigsauren Salzes vor dem Zusatz der
›chenilletinctur mit *viel* Essigsäure angesäuert wird, welche
› Bildung des carminsauren Alkalis, nicht aber die des
ıonerdesalzes verhindert. —. Siehe über den Nachweis der
ıonerde in sauren Lösungen.

Aehnlich wie die essigsauren verhalten sich alle dieje-
;en neutralen Salze, welche durch die Carminsäure zer-
zt werden und deren durch eine stärkere Säure freige-
.chte Säure das blaue oder violette Lakmuspapier röthen,
: z. B. die wein- und citronensauren Salze. Diese Salze
ben jedoch in bedeutend geringerem Grade als die essig-
ıren zu Täuschungen Veranlassung, weil schon eine be-
ıtend geringere Menge freier Wein- oder Citronensäure
ıügt, das entstandene carminsaure Salz zu zersetzen und
ne Bildung zu verhindern.

Sind daher in einer auf geringe Spuren von Thonerde
prüfenden, neutrale Salze der Alkalien und alkalischen
den enthaltenden Lösung — die Anwesenheit sehr ge-
.ger Mengen eines neutralen Thonerdesalzes in einer sol-
ən Lösung wird sich durch blaues Lakmuspapier nicht
cennen lassen — essigsaure, weinsaure, citronensaure,
erhaupt ähnlich sich verhaltende Salze vorhanden, so
ıert man vor dem Zusatz von Carminsäure mit viel
sigsäure an und erkennt die Thonerde in der stark
ıren Lösung schon in der Kälte an dem langsamen Ein-
ten und Bestehenbleiben der carminrothen Farbe — siehe
ten, — oder man wandelt die essigsauren Salze in salz-
ıre um und schafft die nicht flüchtigen organischen Säuren
rch Eindampfen und starkes Glühen des Rückstandes
ter Zusatz von kohlensaurem Natron fort. Das letztge-
nnte Verfahren empfiehlt sich dann ganz besonders, wenn
sser den alkalischen Erden auch Oxyde des Eisens, über-
upt Oxyde der schweren Metalle von der Thonerde zu
nnen sind. In dem in kohlensäurefreiem Wasser löslichen
ıeile des geglühten Rückstandes lassen sich dann geringe
›uren von Thonerde nach einem für die alkalischen Thon-

erdelösungen unten angegebenen Verfahren leicht na
weisen.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass concentri
und mässig verdünnte Salpetersäure, salpetrige Säure, Ch
Jod und ihre Sauerstoffsäuren die Farbe der Carminsä
zerstören. Die Salze der genannten Säuren, sowie sie sel
sind daher nebst den Salzbildnern vor dem Zusatz v
Carminsäure und der Prüfung auf Thonerde aus der Lösu
zu entfernen; die erstgenannten in so weit, als sie v
concentrirter Essigsäure und verdünnter Salz- oder Sch
felsäure zersetzt werden.

Ebenso müssen die Oxyde des Eisens — Manganox
dulsalze trüben die Reaction nicht — wenn sie nicht in s
geringer Menge vorkommen, aus der Lösung vorher e
fernt werden, weil ihre carminsauren Salze die reine Far
des Thonerdesalzes selbst in stark sauren Lösungen ve
decken und daher die Thonerdereaction beeinträchtigen.

Mit Ausschluss der letztgenannten Körper lässt si
die Thonerde mit Leichtigkeit in ihren neutralen, saur
und auch in alkalischen Lösungen, wenn man letztere v
her in neutrale oder saure überführt, bei Anwesenheit v
Salzen oder Alkalien und alkalischen Erden, von Manga
oxydul und geringen Mengen der Oxyde des Eisens na
einem der nachstehend angegebenen Verfahren mit Carmi
säure erkennen.

Hat man eine neutrale, selbst sehr verdünnte Lösu
eines Thonerdesalzes und setzt etwas Cochenilletinct
hinzu, so färbt sich die Lösung beim Umschütteln od
Umrühren in der Kälte schön carminroth und diese Färbu
verschwindet bei Zusatz von viel Essigsäure selbst bei lä
gerem Stehen nicht; bei Zusatz von verdünnter Salz- od
Schwefelsäure geht sie aber, sobald ein gewisses Maass d
von im Verhältniss zur Menge der vorhandenen Thoner
überschritten wird, nach einiger Zeit in Orange über. I
diesem Bestehenbleiben der carminrothen Farbe, in d
stark essigsauren Lösung, und in dem langsamen Verschwi
den derselben in der salz- oder schwefelsauren Lösu
besteht die in der Kälte auftretende Thonerdereaction, di
somit stets in saurer Lösung erkannt wird.

Die Zeit, welche bis zum vollständigen Verschwinden der Reaction erforderlich ist, richtet sich theils nach der Menge der gebildeten carminsauren Thonerde, theils ist sie von der Quantität der zugesetzten Salz- oder Schwefelsäure und von der Verdünnung, welche dieselbe in der Lösung erhält, abhängig. Ich führe beispielsweise hier an, dass wenn man von einer Ammoniakalaunlösung, welche im Liter 1,0 Grm. oder 0,11 Grm. Thonerde enthält, 1 C.C., enthaltend 0,00011 Grm. Thonerde, in einem Platinschälchen oder gut glasirten Porcellanschälchen etwa auf das doppelte Volumen verdünnt, dann 5 bis 6 Tropfen Cochenilletinctur hinzufügt und umschüttelt oder umrührt, die Lösung eine schön carminrothe Färbung annimmt, die nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Normalsäure erst nach etwa einer Viertelstunde anfängt in Orange überzugehen.

Verdünnt man einen Theil der Alaunlösung auf das zehn- selbst zwanzigfache Volumen und erwärmt von dieser sehr verdünnten Lösung 1 C.C., enthaltend 0,000011 Grm. bis 0,0000055 Grm. Thonerde, im Platinschälchen auf dem Wasserbade mit 1 bis 2 Tropfen Cochenilletinctur — mehr davon würde das Eintreten der reinen Carminfarbe verhindern — so tritt die Reaction ebenfalls bei Zusatz von etwas Essigsäure oder 1 bis 2 Tropfen Normal-Schwefelsäure noch sehr deutlich ein. Sie gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man die im Platinschälchen erkaltete Lösung vor dem Ansäuern in ein gut glasirtes Porcellanschälchen giesst und hierin ihre Farbe und Dauer beobachtet, und bleibt in der salzsauren oder schwefelsauren Lösung mindestens einige Minuten lang nach dem Ansäuern bestehen, eine genügende Zeit, um 0,00001 bis 0,000005 Grm. Thonerde mit Sicherheit zu entdecken. Stellt man die Versuche bei Gaslicht an, so muss man die gefärbten Flüssigkeiten durch ein blaugefärbtes Glas betrachten, weil es sonst schwer hält, carminrothe von orangegefärbten Flüssigkeiten deutlich zu unterscheiden.

Setzt man Cochenilletinctur zu vorher mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerten Alaunlösungen von verschiedener Concentration, so bleibt die in der Lösung anfangs entste-

hende orangene Färbung i
bestehen, oder sie geht n
Kirschroth oder Carminroth
bentönen erhalten werden, d
Verhältniss, in welcher Me
Lösung vorkommen, als au
die Säure in der Lösung
tritt ein, wenn eine mässig
1 Aeq. darin vorkommender
freier Säure enthält — der
Thonerde etwa 2 Aeq. und
kommen.

Stellt man die Versuch
rere, dem Volumen nach
Alaunlösung von bekannt
in einer Reihe aufstellt u
so viel Normal-Schwefels
erde 3 Aeq. Säure komm
folgenden Proben die Me
Theilen eines Aequivalents
Zusatz des gleichen Volu
Proben eine schöne Farbe
zelnen Proben mit der A
Orange in Rothorange, Kirs
in Carminroth übergehen.
zeitig mit Alaunlösungen v
im Liter 40, 30, 20, 10, 1
selben Art, und stellt die s
Weise auf, dass diejenigen
das Aequivalentverhältniss
gleiche ist, hinter einander
man auch 5 von einander e
deren einzelne Farbentöne
übergehen, je verdünnter d
hervor, dass die in der K
tende Thonerdereaction dan
die Lösungen stark verdünn

Eine für die Thonerde

tritt beim Kochen stark saurer Thonerdelösungen mit Carminsäure ein.

Solche schwefel- oder salzsaure mit Cochenilletinctur versetzte und in der Kälte orange gefärbt bleibende Lösungen nehmen nämlich beim Kochen noch eine carminrothe Farbe an, wenn auf 1 Aeq. darin vorhandener Thonerde nicht mehr als etwa 15 Aeq. freier Säure vorhanden sind, — noch eine deutlich kirschrothe, wenn die Menge der letzteren in diesem Verhältnisse auf etwa 21 Aeq. steigt.

Diese beim Kochen eintretende Reaction wird ebenfalls durch starkes Verdünnen der sauren Lösung begünstigt, so dass, wenn man einen Cubikcentimeter einer Alaunlösung, die im Liter nur 1 Grm. Alaun enthält, auf das 20fache Volumen verdünnt und nun 1 Tropfen Normalsäure hinzufügt — auf 1 Aeq. Thonerde etwa 25 Aeq. Säure — beim Kochen mit einigen Tropfen Cochenilletinctur noch eine sehr deutliche Thonerdereaction eintritt. Dieselbe verschwindet in solchen, stark mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerten Lösungen beim Erkalten wieder, kann jedoch durch abermaliges Erwärmen beliebig oft wieder hervorgerufen werden.

In den nur in Säuren löslichen Thonerdesalzen kann die Thonerde auch in der Art nachgewiesen werden, dass man die salzsaure Lösung im Platinschälchen auf dem Wasserbade eindampft und den carminrothen Rückstand in etwas verdünnter Schwefelsäure oder in Essigsäure aufnimmt; ein winzig kleines Körnchen phosphorsaure Thonerde auf diese Weise behandelt genügt schon, die Reaction sehr deutlich hervortreten zu lassen.

Hat man eine verdünnte Thonerdelösung, welche freie Weinsäure oder Essigsäure enthält und setzt man Cochenilletinctur hinzu, so tritt in der weinsauren Lösung nach einiger Zeit in der Kälte noch eine kirschrothe Färbung ein, wenn auf 1 Aeq. darin vorhandener Thonerde etwa 15 Aeq. freie Weinsäure — in der essigsauren noch eine deutlich carminrothe, wenn auf 1 Aeq. Thonerde 300 Aeq. Essigsäure kommen. Thonerdelösungen, welche mehr freie Weinsäure enthalten, als dem angegebenen Verhältnisse

entspricht, nehmen bei Zusatz von Carminsäure in de Kälte eine rothorangene Färbung an — ein reines Orang wird nicht darin erhalten — beim Kochen jedoch tritt di Thonerdereaction auch in diesen stark weinsauren Lösu gen sehr deutlich ein, verschwindet aber beim Erkalte langsam wieder. — Mit der in sauren Thonerdelösung beim Erhitzen eintretenden Reaction kann eine ande etwas ähnliche nicht gut verwechselt werden, welche be Erhitzen einiger Tropfen concentrirter oder wenig verdün ter Schwefelsäure mit etwas Cochenilletinctur im Plat schälchen auf dem Wasserbade eintritt. Die in der Kä orange gefärbt bleibende Schwefelsäure färbt sich nämli bei Siedhitze des Wassers schön violett-carminroth u zwar, wie anzunehmen ist, in Folge der Bildung von wa serfreier Carminsäure. Entfernt man gleich nach dem E treten der Reaction das Schälchen vom Wasserbade, verschwindet sie beim Erkalten sehr schnell wieder; ei bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure auf die Carmi säure wird letztere zersetzt und erstere färbt sich anfan braunviolett, später dunkelbraun. Die Reaction und die Zersetzung treten um so schneller ein, je concentrirter d Schwefelsäure ist; beim Kochen einer auf das 10fache V lumen verdünnten concentrirten Schwefelsäure mit Cocl nilletinctur ist selbst nach längerer Zeit keine Veränderu der Farbe in der orangegefärbten Flüssigkeit wahrn nehmen.

Die in den Lösungen der reinen und kohlensaur Alkalien, auch bei Gegenwart phosphorsaurer und kies saurer Alkalien, gelöst vorkommende Thonerde, lässt si zunächst auf die Weise mit Carminsäure nachweisen, da man die alkalische Lösung vorher in eine neutrale, in ei schwach schwefel- oder salzsaure oder in eine stark ess saure umwandelt. — Siehe die Reaction mit Cochenil papier.

Bemerkt man die Neutralisation der alkalischen Lösu mittelst Normalsalz- oder Schwefelsäure, so kommt es, we nur geringe Spuren von Thonerde nachzuweisen si hauptsächlich darauf an, in der mit Cochenilletinctur g färbten Lösung vorsichtig aus der schwach alkalischen

e schwach saure Reaction überzugehen. Den Eintritt
r ersteren erkennt man schon an dem Uebergange der
olett-carminrothen Farbe der Lösung in eine blasse car-
inrothe; man prüft dann mit Lakmuspapier — violettes
rd noch von einer tausendfach, blaues von einer hundert-
ch verdünnten Normalsäure deutlich geröthet. Wird das
olette nur noch schwach gebläut, so wird ein weiterer
satz von 1 bis 2 Tropfen Normalsäure genügen, um eine
utliche saure Reaction hervorzurufen. Sobald dieselbe
getreten ist, beobachtet man die Farbe der Lösung.
eibt die carminrothe Farbe bestehen, so kann man ge-
st noch 1 bis 2 Tropfen Säure hinzufügen und die Re-
tion nach ihrem Verschwinden durch Erhitzen wieder
rvorrufen, geht die carminrothe Farbe der Lösung aber
tzlich in die orange über, so erhitzt man die schwach
ure Lösung zum Kochen und erkennt Spuren von Thon-
le darin an dem Eintreten einer kirschrothen Farbe.

Beim Eindampfen alkalischer Lösungen mit einer hin-
chenden Menge Salmiak tritt bekanntlich, sobald das
ne oder kohlensaure Alkali in Chlormetall übergeführt
rden ist, eine Zersetzung des überschüssig zugesetzten
lmiaks in freie Säure und flüchtigeres Ammoniak ein.
n ersterer bleiben im Rückstande stets Spuren, die man
besten durch schwaches Glühen daraus entfernt, wobei
eichzeitig auch der unzersetzte Salmiak verflüchtigt wird.
wirkt man daher die Neutralisation der alkalischen Lö-
ng auf diese Weise und handelt es sich um den Nach-
eis äusserst geringer Mengen von Thonerde, die am sicher-
n in vollkommen neutralen oder in essigsauren Lösungen
chgewiesen werden, so ist das schwache Glühen des
ickstandes ganz besonders zu empfehlen. Man feuchtet
nselben nach dem Erkalten mit 2 bis 3 Tropfen Coche-
lletinctur an, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade,
mmt ihn dann in etwas Wasser auf, erwärmt abermals,
esst die gefärbte Lösung aus dem Platinschälchen in ein
t glasirtes Porcellanschälchen und säuert mit 1 bis 2
opfen Schwefelsäure oder besser mit etwas Essigsäure an.
ie carminrothe Farbe der schwefelsauren Lösung ver-
hwindet zum mindesten erst nach einigen Minuten, wenn

nur 0,00005 Grm. Thonerde vorhanden sind. Enthält alkalische Lösung kieselsaures Alkali, so entfernt man Kieselsäure vorher durch Eindampfen der Lösung mit S säure bis zur Trockne und Lösen in verdünnter Salzsä Die salzsaure Lösung kann man entweder mit Cochen tinctur direct eindampfen oder mit Ammoniak neutrali und in beiden Fällen wie oben angegeben verfahren. setzt man alkalische Thonerdelösungen mit Salz- Schwefelsäure bis die Lösung nur noch schwach alkal reagirt und säuert dann mit Essigsäure stark an, so la sich in diesen Lösungen ebenfalls noch etwa 0,00005 G Thonerde mit Carminsäure nachweisen. Die Reaction um so langsamer ein, je mehr freie Essigsäure die Lös enthält; in der Regel genügt etwa eine viertel Stunde, sie den Punkt ihrer grössten Intensität erreicht hat.

Stellt man sich ein Cochenillepapier dar, indem Streifen von schwedischem Filtrirpapier durch eine mit 1 2 Tropfen Salzsäure oder etwas Essigsäure versetzte Co nilletinctur zieht und dieselben in einer ammoniakfr Atmosphäre trocknet, so ist das auf diese Weise erhal orange bis fleischfarbig gefärbte Papier zum Nachweis Thonerde in neutralen, sauren und alkalischen Lösun sehr geeignet. Taucht man es in eine neutrale Thone lösung, z. B. in eine verdünnte Alaunlösung, so färb sich auf der eingetauchten Stelle in der Kälte lang beim Trocknen über einer Bunsen'schen Gasflar schnell und intensiv carminroth und behält diese Farbe b Eintauchen in Essigsäure.

Taucht man es in eine mit Schwefelsäure angesäu Alaunlösung, trocknet es und zieht es dann einige l durch eine mit viel Essigsäure angesäuerte Lösung essigsaurem Natron, so tritt die Thonerdereaction auf eingetauchten Stelle ebenfalls sehr deutlich auf.

Taucht man es in eine alkalische Thonerdelösung, nimmt es, so weit es davon benetzt wird, eine violett- minrothe Farbe an, die schon bei mehrmaligem Durchzie durch mässig concentrirte Essigsäure in ein reines Car roth übergeht. Wird das Cochenillepapier zuerst in concentrirte Lösung von essigsaurem Natron oder Nat

ydrat, dann in Essigsäure getaucht, so geht die in den rstgenannten violette carminrothe Farbe in der essigsauren chnell in Orange über.

Die genannten Methoden fanden zunächst ihre Anwendung bei Versuchen über die mehr oder minder vollständige Fällung der Thonerde aus ihren sauren und neutralen Lösungen

1) durch einfach-kohlensaures Natron,

2) durch zweifach-kohlensaures Natron,

3) durch kohlensaures Ammoniak,

4) durch Ammoniak,

5) durch Ammoniak und Schwefelammonium;

nd aus ihrer alkalischen Lösung

6) durch Einleiten von Kohlensäure und

7) durch Eindampfen mit Salmiak.

Die Resultate dieser Versuche finden zum Theil ihre estätigung in den schon früher von H. Rose und Fre-enius gemachten Angaben; sie ergaben nämlich:

1a) Dass die Thonerde aus einer Ammoniakalaunlösung urch kohlensaures Natron in der Kälte nur höchst unvollständig, aus einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde ntweder ebenso oder, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, ar nicht gefällt wird. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung wohl darin, dass einestheils die Thonerde sehr rosse Neigung hat, in Thonerdenatron überzugehen, welhes von einfach-kohlensaurem Natron gelöst nicht aber ersetzt wird; anderntheils darin, dass, bei der Fällung der Ammoniakalaunlösung durch kohlensaures Natron etwas ohlensaures Ammoniak zur Wirkung gelangt, welches die Fällung etwas begünstigt. Die 24 Stunden nach der Fällung erhaltenen Filtrate werden daher durch zweifach-kohlensaures Natron, kohlensaures Ammoniak, Salmiak und Schwefelammonium noch stark getrübt.

b) Dass, wenn die Fällung in kochenden Lösungen orgenommen wird, sie in der Ammoniakalaunlösung vollständiger ist als in der Lösung von schwefelsaurer Thonerde, dass aber beide Lösungen beim Kochen durch kohlensaures Natron nur höchst unvollständig gefällt werden. s geht schon hieraus hervor, dass die Gegenwart von

Ammoniaksalzen die Fällung der Thonerde durch
saures Natron in der Kälte und in der Wärme beg
Siehe unter 3.

2) Dass die Fällung der Thonerde aus den ge
Lösungen durch einen Ueberschuss von zweifach-
saurem Natron fast vollständig genannt werden ka
in dem nach einigen Stunden erhaltenen Filtrat
Carminsäure eine schwache Thonerdereaction erhalte
bei Zusatz obengenannter Reagentien aber selbs
48 Stunden kein Niederschlag im Filtrate wah
men ist.

3a) Dass kohlensaures Ammoniak die Thonerde
Kälte um so vollständiger fällt, je länger man der
Zeit lässt, so das die nach 24 Stunden abfiltrirte
sich wie das unter 2 erhaltene Filtrat verhält.

Anmerkung. Es verdient hier bemerkt zu werd
die mit doppelt-kohlensauren Alkalien in der Kält
tenen Niederschläge, wohl in Folge ihres Gehaltes
sisch-kohlensaurer Thonerde, eine nicht so volumin
schaffenheit zeigen und sich auch leichter auswaschen
als die durch andere Fällungsmittel hervorgebracht

b) Dass beim Kochen einer Thonerdelösung mit
saurem Ammoniak, bis die Lösung wieder neutral ge
ist, die Thonerde vollständig daraus gefällt wird.

4) Dass Ammoniak die Thonerde beim Koch
Lösung, bis dieselbe neutral geworden ist, vollständ
so dass in dem Filtrate keine Thonerde mit Carm
nachzuweisen ist.

5) Dass durch Ammoniak und Schwefelammoni
Fällung in der Kälte um so vollständiger ist, je g
der Ueberschuss an Ammoniak und je grösser
gelbem Schwefelammon ist und je länger man d
lung Zeit lässt. Unter Beobachtung dieser Bedin
wird die Thonerde durch die genannten Reagentien
Art gefällt, dass ein nach 24 Stunden erhaltenes
nur mit Carminsäure noch eine schwache Thonerde
giebt.

6) Dass aus einer alkalischen Thonerdelösung durch Einleiten von Kohlensäure während längerer Zeit die Thonerde wie unter 2 gefällt wird.

7) Dass beim Kochen der alkalischen Lösung mit Salmiak, bis dieselbe neutral reagirt, alle Thonerde vollständig daraus gefällt wird.

Die carminsauren Salze der Alkalien sind in Wasser leicht, in Alkohol um so schwerer löslich, je stärker derselbe ist: Die Farbe ihrer Lösungen ist ein ins Violette übergehendes Carminroth, das mit der Concentration der Lösungen dunkler wird.

Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich; man erhält sie am besten durch Zusatz von Cochènilletinctur zu den Lösungen der essigsauren Salze als dunkelviolette Niederschläge. Ihre sehr verdünnten Lösungen, welche man erhält, wenn man etwas Cochenilletinctur zu eisenfreiem Brunnenwasser setzt, besitzen eine schön carminrothe Farbe.

Sowohl die Salze der Alkalien, wie die der alkalischen Erden werden von geringen Mengen verdünnter starker Säuren und von viel Weinsäure oder Essigsäure leicht zersetzt.

Eine solche saure orange gefärbte Lösung verändert ihre Farbe beim Erhitzen nicht.

Die Lösung des Thonerdesalzes, welche man durch Zusatz von Cochenilletinctur zu der Lösung eines neutralen eisenfreien Thonerdesalzes z. B. Alaun erhält, besitzt frisch bereitet eine schöne carminrothe Farbe, die aber beim Stehen an der Luft, schneller beim Kochen ins Violette übergeht. Enthält die Alaunlösung etwas freie Säure, so tritt diese Farbenveränderung nicht ein, man erhält im Gegentheil selbst beim Kochen solcher Lösungen mit Carminsäure brennend carminrothe bis kirschrothe Farbentöne, die, wenn die freie Säure Weinsäure oder Citronensäure ist, selbst in sehr stark sauren Lösungen beim Erkalten bestehen bleiben. Aus solchen gekochten concentrirten Alaunlösungen erhält man bei Anwesenheit von wenig Wein-

oder Citronensäure und bei längerem Stehen eine
pulvrigen carminrothen Bodensatz, der aus einer
dung von Carminsäure mit Thonerde wahrscheinlich
wechselnden Verhältnissen besteht. Derselbe löst
reinem Wasser nur langsam, in schwefelsäure- od
säurehaltigem ziemlich schnell und zwar anfangs
ihm eigenthümlichen Farbe wieder auf; in Alkoho
unlöslich, in Kali löst er sich leicht, in Ammoniak
leicht mit dunkelviolett-carminrother Farbe; diese
entfärbt sich bei Luftabschluss nicht.

Die carminsauren Salze der Oxyde des Eisens
Wasser sehr schwer löslich. Ihre unlöslichen Nieder
sind von dunkelvioletter (Eisenoxydulsalz) oder s
brauner Farbe (Eisenoxydsalz). Die sehr ver
Lösungen des Eisenoxydulsalzes sind blauviolett,
Eisenoxydsalzes braunviolett gefärbt. Beide Salze
von verdünnten starken Säuren ziemlich leicht, von
säure oder Weinsäure nicht oder nicht vollständig z
in verdünnten alkalischen Lösungen sind sie unlösli
centrirte zersetzen sie unter Abscheidung des Oxy
die Carminsäure alle schwefelsauren und salzsauren
mit schwacher Basis leicht zersetzt, so erhält man a
carminsauren Salze der Eisenoxyde durch Zusatz v
chenilletinctur zu einer Lösung von Eisenvitriol oder
chlorid.

Die Löslichkeit der Thonerde und ihres carmi
Salzes in Kali, das Verhalten der Thonerde und ihre
bei längerem, starken Glühen mit dem 10fachen (
von der Thonerde an kohlensaurem Natron, wobei
erdenatron erhalten wird, welches in kohlensäur
Wasser unzersetzt löslich ist, endlich die Fällbark
Eisens aus der weinsäurehaltigen, ammoniakalischen
durch Schwefelammonium bieten ein Mittel, die Th
von den Oxyden des Eisens und den meisten übrig
talloxyden zu trennen, um selbst geringe Spuren
mittelst Carminsäure nachweisen zu können.

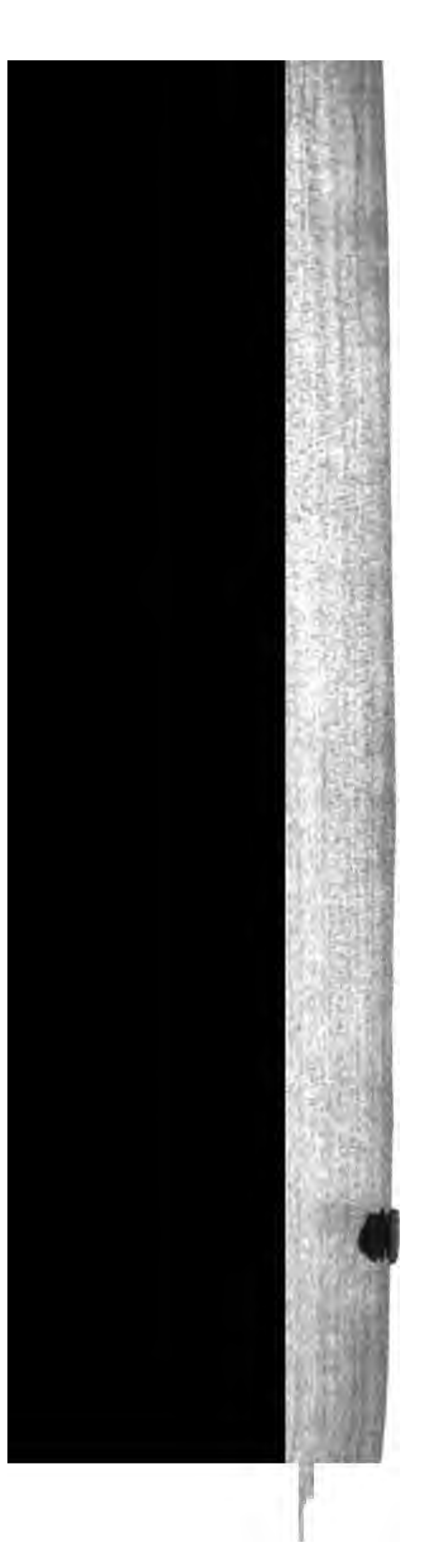
Das carminsaure Zinkoxyd, Nickel-, Kobalt- und
ganoxydul ist in Wasser ziemlich schwer löslich; all
Salze besitzen eine dunkelviolett-carminrothe Farbe.

Das Bleioxydsalz ist in reinem Wasser und solchem, ılches essigsaures Bleioxyd, sehr verdünnte Essigsäure d Carminsäure enthält, vollkommen unlöslich; es bildet e das Kupferoxydsalz, welches in Wasser nur schwer lösh ist, einen schön dunkelviolett gefärbten Niederschlag.

Setzt man zu einer verdünnten oxydfreien Lösung eines nnoxydulsalzes Cochenilletinctur, so erhält man eine vio-t-carminroth gefärbte Lösung. Beim Schütteln mit Luft, hneller bei Zusatz von Chlorwasser, nimmt dieselbe eine ennende carminrothe Farbe an und zwar in Folge der ldung von carminsaurem Zinnoxyd. Enthält die Lösung s Oxydulsalzes etwas freie Säure, so tritt beim Zusatz ın Chlorwasser dieselbe Erscheinung auf, erst wenn alles nnoxydul oxydirt worden ist, wird die Lösung bei weirem Zusatz von Chlorwasser entfärbt. Es geht hieraus ırvor, dass auch das carminsaure Zinnoxyd sich wie das honerdesalz in schwach sauren Lösungen in der Kälte lden kann. Das carminsaure Silberoxyd besitzt nur geıge Beständigkeit. Der bei Zusatz von reiner Carminıure — die Cochenilletinctur enthält Alkohol — in der ösung des essigsauren Silberoxyds entstehende und darin ılösliche, dunkelcarminrothe Niederschlag färbt sich am ichte schnell dunkelbraun, dann schwarz und zersetzt sich lmählich unter Oxydation der Carminsäure und unter bscheidung von metallischem Silber. Das schwefelsaure lberoxyd und das Chlorsilber werden von Carminsäure cht zersetzt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass zur Unterscheidung ır ziemlich gleichfarbigen Niederschläge und Lösungen niger carminsauren Salze der schweren Metalloxyde sehr reckmässig eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron ınutzt werden kann. Dieselbe bewirkt unter Zersetzung d Entfärbung der Carminsäure die Ausscheidung von xydhydraten und Superoxyden aus den genannten Salzen d zwar mit charakteristischer Farbe.

So erhält man bei Zusatz von unterchlorigsaurem ıtron zu den Eisenoxydsalzen einen rostfarbigen — zu m Manganoxydulsalz einen dunkelbraunen bis schwarzen



zu dem Nickeloxydul einen
oxydsalz einen weissen —
blaugrünlichen — zu dem
Niederschlag.

L

Ueber die chemische
Kalkg

Freiherr

Ich habe den folgende
vorauszuschicken als mein
Sandsteine in diesem Journ
lasse daher nach einigen k
und Weise der Analyse sell
Beschaffenheit der Gesteine,
sammengestellten Resultate

Die Methode der chemi
verständlich eine sehr einf
nige Bemerkungen beizufü
Bestimmung des Eisenoxy
wie die der mit beiden zu
treffen, dann die Bestimmu
wenigen Fällen, in welch
Menge vorkam, und endlich
lich der Kohlensäure, des
Substanz.

**Kieselerde, Kalkerde, Tal
Tho**

Die Lösung der abgew
form gebrachten Gesteine,
Salzsäure bewerkstelligt, u
gewöhnlichem Wege abgesch

n Oxyden des Eisens zusammen durch Ammoniak ge-
lt, geglüht und das Totalgewicht bestimmt.

Aus dem Filtrate wurde die Kalkerde mit kleesaurem
nmoniak, und hierauf die Talkerde mit phosphorsaurem
ıtron abgeschieden.

Zwei weitere gewogene Mengen des Gesteins wurden
›rauf abermals in Salzsäure gelöst, in I alles vorhandene
sen auf Oxydul gebracht (durch Zink, und mit der von
itscherlich angegebenen Vorsichtsmaassregel des Ko-
ens), hierauf durch Chamäleonlösung bestimmt und alles
sen auf Oxydul berechnet. In II wurde abermals mit
ıamäleonlösung bestimmt, *ohne vorher die Oxyde des Eisens
Oxydul verwandelt zu haben.* Es wird also hier nur die-
nige Menge des Eisens angezeigt werden, welche bereits
sprünglich als Oxydul vorhanden war.

Diese bei II erhaltene Menge des Oxyduls wird von
r bei I erhaltenen abgezogen.

Sie ergiebt die Menge des wirklich in der Flüssigkeit
thalten gewesenen Eisenoxyduls, während der Rest, wel-
er bei I ebenfalls als Oxydul erhalten wurde, in der That
er als Oxyd anwesend war, jetzt auf Oxyd berechnet
rd. Z. B. in 1,000 Substanz sind bei I gefunden worden:
senoxydul 0,01392 (Total), bei II Eisenoxydul 0,00375
sprünglich als Oxyd vorhanden).

I. 0,01392
II. 0,00375
――――――
0,01017

s Oxydul erhalten, auf Oxyd zu berechnen.

0,01017 Oxydul entsprechend Oxyd: 0,01129. Also in
00 Substanz:

Oxydul 0,00375
Oxyd 0,01129
――――――
Summe der Eisenoxyde 0,01504,

zuziehen von der vorher erhaltenen Gesammtmenge der
ıonerde und der Eisenoxyde, wodurch die Menge der
ıonerde erhalten wird.

Phosphorsäure.

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphors
ich mich der Molybdänsäure bedient, und nac
durch die Wägung des bekannten gelben Nied
keine hinreichend übereinstimmenden Resultate erh
ich folgendes Verfahren eingeschlagen.

Die von der Kieselerde befreite Lösung des
wurde mit Salpetersäure stark angesäuert und hi
Lösung von reiner Molybdänsäure zugesetzt, die
keit bis zum Sieden erhitzt, etwa bis zur Häl
dampft, hierauf filtrirt, mit verdünnter Salpeter
waschen und nach Entfernung des Filtrates noch
Filter mit Ammoniak gelöst, etwas Salzsäure zug
dann mit schwefelsaurer Talkerdelösung als phos
Talkerde gefällt und auf Phosphorsäure berechne

Ein Misstand bei diesem Verfahren ist die
bedeutende Menge der Molybdänsäure, deren m
etwa die 40 bis 50fache Menge der vermutheten
säure. Ich habe z. B. für 0,100 von Phosphorsä
von Molybdänsäure angewendet, die ich in con
Ammoniak löste und Sorge trug, nicht mehr A
anzuwenden, als eben nöthig zur Lösung der M
säure, um keine allzugrosse Menge von Flüssigk
halten, da die Lösung des Gesteins in Salpetersä
seits wieder so stark sauer sein muss, dass
den Zusatz der ammoniakalischen Molybdänsä
nicht alkalisch wird, und der gelbe Niederschla
entsteht.

Kohlensäure, Wasser, organische Substan

Ich spreche hier von jenen Mengen von Ko
welche beim Glühen auf einer gewöhnlichen Be
Lampe mit doppeltem Luftzuge verloren geht. E
nem Zweifel unterworfen, dass, wenn man sich d
bedient, die durch die Flamme erzeugte Tempe
grosser Genauigkeit stets auf derselben Stufe erha
den kann; bedient man sich aber, bei Weingeistfe
eines Weingeistes von gleicher Stärke, und hat man

Zeit mit ein und derselben Lampe gearbeitet, so wird man auch hier so ziemlich die hervorgebrachte Temperatur beurtheilen können, und ebenso im Stande sein, dieselbe längere Zeit hindurch auf derselben Stärke zu erhalten.

Ich habe auf diese Weise gefunden, dass die natürlich vorkommenden Kalke bei gleicher Temperatur und gleicher Länge der Glühzeit, ziemlich ungleiche Mengen von Kohlensäure verlieren.

So habe ich z. B. gefunden, dass die Kreiden bei starkem Feuer 0,5 bis 0,8 p.C. Kohlensäure verlieren, die Alpenkalke 1,5 bis 2,0 p.C., die Jurakalke 1,0 bis 1,2 p.C., die Liaskalke 1,0 bis 3,0 p.C., die Muschelkalke 0,5 bis 7,0 p.C., bei einem Falle (Nr. 8) sogar 11,0 p.C., die Uebergangskalke endlich 0,5 bis 2,2 p.C.

Ich habe keinen zuverlässigen Grund gefunden für dieses abweichende Verhalten.

Gesteine, einer und derselben Gebirgsform angehörend, sich ziemlich gleich hinsichtlich ihrer Bestandtheile und ebenso in ihren physikalischen Eigenschaften, verlieren sehr ungleiche Mengen von Kohlensäure. Auch der Wassergehalt der Gesteine giebt keinen Anhaltepunkt, und eben so wenig das geognostische Alter der betreffenden Form. Ich führe deshalb die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate nicht weiter an, sondern begnüge mich mit der oben angegebenen kurzen Uebersicht.

Um indessen durch diesen durch das Glühen herbeigeführten Kohlensäureverlust, und zudem, da mehrere Gesteine mehr oder minder beträchtliche Mengen von organischer Substanz enthielten, keine falschen Resultate zu erhalten, habe ich folgenden Weg eingeschlagen.

Die gepulverten und gewogenen Gesteine wurden in einem grösseren Glühschälchen im Luftbade so lange einer Temperatur von 160° R. ausgesetzt, bis sie keinen Gewichtsverlust mehr zeigten. Die organische Substanz der hier untersuchten Gesteine, fast durchgängig eine bituminöse, entweicht nicht bei dieser Temperatur, und der im Luftbade erhaltene Verlust wurde als Wasser notirt.

Hierauf wurden dieselben Mengen geglüht, anfänglich schwach, endlich stärker. Die Liaskalke, welche mehr als

4 bis 5 p.C. Bitumen enthalten, erzeugen hierbei, stens eine kurze Zeit hindurch, eine leuchtende und nach deren Erlöschen wurde das Glühen, be Gestein gleich lange, eine halbe Stunde fortgesetzt.

Da hierbei neben der organischen Substanz au sere oder kleinere Mengen von Kohlensäure entwic konnten, so wurde hierauf die geglühte und vorhe gene Substanz 48 Stunden lang einer Atmosphäre solut trockner Kohlensäure ausgesetzt, und die j abermaligem Wägen sich zeigende Gewichtszuna Kohlensäure betrachtet, welche die Gesteine währ Glühens verloren hatten. Der bleibende Verlust w nische Substanz.

Ich habe mich überzeugt, dass *kleine* Menge Glühen kaustisch gewordenen Kalks, wenn man Wassergehalt Rücksicht nimmt, auf diese Weise Verlust gegangene Kohlensäure vollständig wieder men, ungeglühte Kalke hingegen nicht die mind wichtszunahme zeigen.

Der Versuch, das Wasser, die organische Subst den Kohlensäureverlust im Verbrennungsrohr mi legtem Chlorcalcium- und Kaliapparat zu bestimme lang, da bituminöse Substanzen, welche in das Chlo rohr mit übergingen, störend einwirkten.

Die physikalischen Eigenschaften der untersuchten

Hinsichtlich der Kreiden habe ich die einzige kung beizufügen, dass ich bei keiner derselben irg Spur von Infusorienresten fand.

Was die übrigen Gesteine betrifft, so habe i Ausnahme der Uebergangskalke und einiger Urkal fast alle selbst an Ort und Stelle gebrochen, aber i in dem Folgenden die Lagerungsverhältnisse gar ni nur sehr flüchtig berührt, da eine nur halbweg Entwickelung derselben einen allzugrossen Raum spruch nehmen würde.

Alpenkalk.

1. Vom Kapuzinerberg bei Salzburg, Fuss des Berges. Gelbgrau, feinkörnig, mit Kalkspathadern durchzogen.

2. Vom Kapuzinerberg, Mitte des Berges. Ganz wie Nr. 1.

3. Vom Kapuzinerberg, Höhe des Berges. Etwas heller gefärbt, sonst wie Nr. 1 und 2.

4. Unweit Hallein. Roth, höchst feinkörnig.

5. Unweit Hallein. Wie der vorige, nur heller roth gefärbt.

6. Vom Wege nach der Einfahrt auf dem Dürrenberge bei Hallein. Gelbgrau mit häufigen Nestern und Adern von Kalkspath.

7. Ebendaher. Rauchgrau, dünne, plattenförmige Lagen.

8. Vom Hohnrain. Gelbgrau, feinkörnig, ganz ähnlich dem Gestein vom Kapuzinerberg.

9. u. 10. Vom Untersberge. Etwas heller wie der vorige, feinkörnig mit Kalkspathadern durchzogen.

Jura.

1. Jurakalk von Muggendorf in der fränkischen Schweiz. Grau, feinkörnig, muschliger Bruch. Versteinerungsleere Schicht.

2. Von Muggendorf, Höhe des Gebirges. Gelblichgrau, nicht so feinkörnig wie Nr. 1, und der Bruch weniger deutlich ausgesprochen muschlig. Versteinerungsleere Lage.

3. Von der Riesenburg, fränk. Schweiz. Gelblich, Bruch fast erdig. Das Gestein enthält grössere oder kleinere Fragmente von 1,0 bis 4,0 Mm. eines feinkörnigen Jurakalkes, etwa wie Nr. 1. Hier und da auch Kalkspath, so dass er sich dem conglomeratartigen nähert.

4. Von Schlossruine Neideck bei Streitberg in der fränk. Schweiz. Gelblich, feinkörnig, mit Nestern und Adern von Kalkspath, Bruch muschlig.

5. Vom Kloster bei Banz. Aehnlich wie Nr. 1, doch etwas heller und nicht so feinkörnig, Bruch muschlig, Belemiten einschliessend.

6. Ebendaher. Wie Nr. 5, nur feinkörniger.



angegeben.

1. Liaskalk von Banz, Knoller
Bruch dem erdigen sich nähernd.

2. Monotiskalt von Banz. Dunke
förmigen Stücken abgesondert, fast g
resten bestehend.

3. Posidonienkalk von Banz. Du
von 1" bis 1,5" Mächtigkeit, leicht spal
dikularer Richtung, Bruch eben.

4. Posidonienkalk von Banz. Du
unvollkommen muschlig, viele Posidon

5. Brandschiefer von Banz. Schiefr
bar, hellgrau, bisweilen weisslich, fühlt

6. Brandschiefer von Banz. Etwa
sonst jenem ganz ähnlich.

7. Knochenbreccie von Banz. D
dünnschiefrige Lagen wechselnd, ausg
in dieser Schicht vorkommenden Ichth

8. Knochenbreccie von Banz. Dun
so stark dünnschiefrig und fester. E
tiefer als die vorhergehende.

9 u. 10. Gryphitenkalk von Banz. I
wenig fest.

Muschelkalk.

5, 6 u. 7. Von Schweinfurt. Die Lagerungsverhältnisse
.d so ziemlich wie die bei Sennfeld, nur in Schweinfurt
f dem rechten Mainufer, durch Steinbrucharbeit in grös-
·er Ausdehnung aufgeschlossen.

5. Die oberen helleren Lagen, 6 u. 7 die blaugrauen un-
·en mit muschligem Bruche und mehrfachen fossilen Resten.

8. Von Grettstadt, am Steigerwalde. Oberste Lage unter
r Keuperform. Die schiefrige Textur ist nur unvollkommen
sgesprochen. Farbe hellgrau, Bruch unvollkommen muschlig.

9 u. 10. Von Hirschfeld (unterhalb Schweinfurt). Die
ıgerungsverhältnisse sind jenen bei Schweinfurt ähnlich,
r scheint hier der Wechsel heller mergelartiger Schichten
it den festen blaugrauen und mächtigeren Bänken, sich in
össere Teufen zu erstrecken. Ziemlich häufig finden sich
ıster von Kalkspath, seltner solche von Zinkblende. Die
tersuchten Gesteine gehören den mächtigeren Bänken an.

11 u. 12. Von Lohr. So viel entwickelt werden konnte,
nliche Lagerungsverhältnisse wie bei Schweinfurt, doch
ıd die festen blaugrauen Bänke mächtiger. Der bunte
ndstein, welcher auf dem entgegengesetzten linken Main-
ır bereits allenthalben zu Tage tritt, verdrängt hier auf
m rechten, im Spessart, ebenfalls bald den Muschelkalk.

11. Mergelige Schicht, 12. feste Bank.

13. Von Mühlbach bei Karlstadt. Wieder die Grenze
s bunten Sandsteins, mithin die untersten Lagen der
ıschelkalkform. Auch hier wechseln bis zum Beginn des
ndsteins feste Bänke und mergelartige Schichten. Das
tersuchte blaugraue Gestein gehört den ersteren an.

14. Von Rüdenschwinden, Rhöne, Basaltgrenze. Ziem-
h mächtige Bank, hellgrau, mit muschligem Bruch, hier
d da Stylolithen führend.

15. Von der sogenannten Milsenburg (Felsengruppe) bei
.einsassen, Rhöne, Basaltgrenze. Dunkelgraue, dünn-
ıiefrige und wellenförmig gebogene Schicht.

16. Von Neumarkt. Blaugrau, *Terebratula vulgaris* ent-
ltend.

17. Von Jena, sogenannter Aviculakalk. Hellgrau, *Avi-
a socialis* führend.



artiges Gemenge verschiedener Gest...
braune Massen, alle mehr oder wenige...
dazwischen Nester von Kalkspath.

3. Vom Büchenberge bei Elbing...
Rothbraun, gänzlich aus den bezeic...
bestehend.

4. Von Wernigerode, mit Trochi...
braune Partien eingesprengt, welche...
Oxyden des Eisens bestehen, durchzo...
spathadern, die fossilen Reste gut au...

5. Von Ilsenburg. Grünlichgrau...
trotz des geringen Kalkgehaltes d...
brausend, mit feinen Streifen von Ka...

6. Von Ilsenburg (gemeiner bezei...
homogene Masse.

Urkalk (körniger K...

1. Urkalk vom Gailbacher Tha...
Weiss, bestehend aus 2 bis 3 Mm. gro...
ausgesprochenen Krystallen.

2. Von Wunsiedel. Weiss, kryst...
mit grauen Streifen durchzogen.

3. Ebendaher. Ohne die grauen ...

4. Von Slanders in Tirol. Rein, wei...

5. Von Thierstein. Grauweiss, fe...

Schlussbemerkung.

Ich war nicht so glücklich, die bisweilen ziemlich be-
:utenden Mengen von Kali und Natron in den von mir
ıtersuchten Kalkgesteinen zu finden, welche andere in den-
lben angetroffen haben, und während ich dieses berichten
uss, befinde ich mich zugleich in der Lage, hier schliess-
:h einige Angaben zu machen über die von mir einge-
hlagene Methode der qualitativen Untersuchung, welche
nst meist eingänglich gebracht werden.

Ich habe mich zur Auffindung sowohl von Kali und
ıtron, als auch von Strontian und Lithion, eines spectral-
:alytischen Apparates von Steinheil bedient, und bin
.bei auf folgende Weise verfahren:

Grössere Stücke der Gesteine wurden im Mörser zer-
immert und hierauf Splitter derselben mit *durchweg frischer*
·uchfläche, zum Versuche verwendet, indem sie mit der
atinpincette in die Flamme gebracht wurden, zuerst un-
:feuchtet, dann mit Wasser befeuchtet und endlich mit
ılzsäure benetzt. Hierauf wurden concentirte Lösungen der
esteine in Salzsäure ebenfalls geprüft. Strontian habe ich
ıf diese Weise nur in den wenigen Fällen gefunden, welche
ıf der Tabelle bemerkt sind. Lithion gar nicht, ebenso-
enig Kali, die unvermeidliche Natronlinie hingegen fast in
len Fällen, wenn auch nur bemerkbar durch eine momen-
ne Verstärkung der schwachen Andeutung derselben, die
ırch die Flamme selbst hervorgebracht wurde.

Ich bemerke, dass ich nicht mit Leuchtgas arbeitete,
ndern mit Wasserstoffgas, und dass die gelbe Linie bei
gelmässigem Gang der Arbeit auf ein Miminum reducirt war,
dass eine Verstärkung derselben wohl zu erkennen war.

Wenn indess der Versuch gemacht wurde, Kali und
atron auf die gewöhnliche Weise quantitativ auszuscheiden,
:i welchem Verfahren bekanntlich zuletzt die essigsauren
ılze durch Glühen in kohlensaure verwandelt werden, so
ıbe ich in dem Minimum des Rückstandes, der durch Aus-
ehen der geglühten Masse mit Wasser und nachherigem
erdampfen erhalten wird, nicht selten Spuren von Kali,
ets aber deutliche von Natron erhalten. Verwendet man
›er grössere Mengen der Gesteine zu diesem Versuche,



und das zu Zeiten auftretende Kalispe
angegebenen Fällen zu legen braucht,
dringlichkeit (*sil venia verbo*) des Natro
und andererseits vielleicht die grösser
nen, welche die Ausscheidung der Al

Die geringe Menge der Phosphors
allen Gesteinen gefunden wurde, und
in manchen Schichten, welche fossile
erscheint ebenfalls auffällig.

Ich habe mich zur qualitativen A
phorsäure einer auf folgende Weise b
molybdänsaurem Ammoniak bedient:
reine Molybdänsäure wurde in so vi
als eben nöthig, die Lösung mit 180 C
und hierauf bis zu saurer Reaction Salpe
Entsteht nach einigen Stunden ein ger
derschlag, so giesst man die oben steh
Sie trübt sich nicht weiter, entspricht
und ich vermag für ihre Haltbarkeit au

Ich glaube daher nicht, dass ich S
säure übersehen habe.

Die geringen Mengen von Chlor, w
steinen gefunden wurden, die fast alle Ni
resgrund sind, ist eben so auffällig, ab

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Eisenoxyde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Strontian.	Wasser.	Verlust.
1. Kalkspath	98,98	Spur	—	—	Spur	—	—	0,72	0,30
2. Kalkspath	99,62	Spur	—	—	Spur	—	—	—	0,38
3. Kalkspath	98,09	Spur	—	—	Spur	—	—	1,70	0,21
4. Kalkspath	99,07	—	—	—	—	—	—	0,80	0,13
5. Kalkspath von Meissen	98,78	—	—	Spur	—	—	—	1,00	0,22
6. Kalkspath von Herzogenaurach, Franken .	99,70	—	—	—	Spur	—	—	—	0,30
7. Kalkspath von Griechenland	99,80	Spur	—	—	Spur	—	—	—	0,20
8. Kalkspath von der Algadonbai, Bolivien .	99,75	—	Spur	Spur	—	—	—	—	0,25
9. Kalkspath, ebendaher	99,60	—	Spur	Spur	—	—	—	0,20	0,20
10. Kalkspath, ebendaher	99,77	—	Spur	Spur	—	—	—	—	0,23
11. Aragonit	99,25	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,25	0,50
12. Aragonit	99,43	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	0,57
13. Eisenblüthe	99,25	—	—	Spur	Spur	—	Spur	0,33	0,42

A l l u v i u m.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Eisenoxyde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Strontian.	Kieselerde.	Wasser.	Verlust.
1. Sprudelstein von Karlsbad . .	98,71	—	Spur	—	Spur	Spur	—	—	0,92	0,37
2. Sprudelstein, ebendaher . . .	98,30	—	Spur	Spur	0,30	Spur	—	—	1,30	0,40
3. Sprudelstein, ebendaher . . .	99,46	—	Spur	Spur	—	Spur	—	—	0,20	0,34
4. Kalksinter von Muggendorf, Franken	97,03	0,60	Spur	Spur	0,20	—	—	0,70	1,22	0,25
5. Kalksinter v. Oberschwappach, Franken	96,12	Spur	Spur	Spur	Spur	2,05 Schwefels. Kalk.	—	0,42	1,03	0,38

Im Sprudelstein II v. Karlsbad wurden starke Spuren v. Kali gefunden. Die beim Kalksinter V unter Schwefels. angegebene Menge v. 2,05 ist schwefels. Kalk.

3. Kreide von der Champagne	97,72	Spur	Spur	0,40	Spur	Spur	Spur	1,06	0,82
4. Kreide, ebendaher . .	98,40	—	—	—	Spur	Spur	—	0,88	0,72
5. Kreide	97,60	Spur	Spur	0,74	Spur	Spur	—	1,03	0,63

Alpenkalk.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Organ. Substanz.	Wasser.	Verlust.
1. Alpenkalk, Fuss des Kapuzinerberges bei Salzburg	87,78	8,00	0,44	0,21	0,35	2,01	Spur	Spur	—	0,50	0,71
2. Alpenkalk, Mitte des Berges	97,21	0,97	Spur	0,11	0,36	0,45	Spur	—	—	0,35	0,55
3. Alpenkalk, Höhe des Berges	96,00	1,65	0,22	0,24	0,35	0,50	Spur	—	—	0,31	0,73
4. Alpenkalk bei Hallein . .	90,63	0,92	0,13	0,21	0,86	2,07	Spur	—	—	4,53	0,65
5. Alpenkalk, ebendaher . .	93,60	0,87	0,13	0,25	0,73	1,32	Spur	—	—	2,70	0,40
6. Alpenkalk vom Wege nach der Einfahrt am Dürrenberge .	95,41	0,72		0,30		0,80	Spur	Spur	0,90	1,10	0,77
7. Alpenkalk, ebendaher . .	41,68	0,71	0,31	1,07	1,78	49,00	Spur	—	4,20	0,80	0,45
8. Alpenkalk vom Hohnrain .	92,47	2,65	0,42	0,37	1,80	1,02	Spur	Spur	—	0,77	0,50
9. Alpenkalk vom Untersberg	92,72	0,93	0,75	0,28	1,43	2,05	Spur	—	Spur	1,62	0,40
10 Alpenkalk, ebendaher . .	91,60	0,55	0,32	0,43	2,90	3,01	Spur	—	—	0,88	0.31

Spuren von Schwefelsäure wurden nur in Nr. 8 gefunden.

Jurakalk.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Wasser.	Verlust.
1. Jurakalk von Muggendorf, fränk. Schweiz . . .	89,80	2,25	0,88	0,10	0,72	3,00	Spur	—	—	3,00	0,25
2. Jurakalk, ebendaher, Höhe des Berges	67,00	25,85	1,27	0,16	0,37	1,00	0,13	—	—	4,00	0,22
3. Jurakalk von der Riesenburg, fränk. Schweiz . . .	91,13	0,80		0,77		0,73	Ger. Spur	Spur	Spur	6,20	0,37
4. Jurakalk von Neideck, fränk. Schweiz	93,00	Spur		0,80		0,55	Ger. Spur	—	Spur	5,40	0,25
5. Jurakalk vom Kloster 14 Heiligen bei Banz . . .	90,63	0,72	0,51	0,40	0,83	2,21	Kaum Sp.	Spur	—	4,20	0,50
6. Jurakalk, ebendaher, untere Lage	89,36	1,50	0,52	0,20	0,42	1,77	—	Spur	—	5,80	0,43
7. Jurakalk vom Hetzles, Berg bei Erlangen	90,27	1,29	0,52	0,10	0,42	1,72	Spur	Spur	Spur	5,20	0,48
8. Jurakalk, ebendaher, untere Lage	88,21	4,30	0,99	0,30	0,50	2,33	Spur	—	—	3,00	0,37
9. Jurakalk v. Herzogenaurach	92,31	0,90	0,35	0,20	0,48	1,33	Spur	—	—	4,11	0,32

(In rows 3 and 4 a brace joins Thonerde, Eisenoxydul and Eisenoxyd into one combined value.)

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Organische Substanz.	Wasser.	Verlust.
1. Liaskalk von Banz, Knollenschicht . .	69,93	3,20	1,22	0,25	1,03	13,00	Spur	Spur	Spur	10,00	0,50	0,87
2. Liaskalk, ebendaher, Morotiskalk . .	86,63	3,00	1,49	0,12	0,78	4,81	—	Spur	Spur	2,23	0,60	0,35
3. Liaskalk, ebendaher, Posidonienkalk .	73,57	2,53	2,46	0,38	1,13	7,50	Spur	Spur	Spur	11,50	0,48	0,50
4. Liaskalk, ebendaher, Posidonienkalk	87,55	0,30	1,26	0,21	0,53	3,92	Spur	—	Spur	5,07	0,55	0,81
5. Liaskalk ebendaher Brandschiefer	34,79	0,97	4,51	0,75	2,74	21,00	—	Spur	Spur	30,82	4,30	0,22
6. Liaskalk ebendaher Brandschiefer . .	34,47	0,88	6,34	0,82	3,00	18,22	Spur	Spur	Spur	32,54	3,01	0,72
7. Liaskalk, ebendaher, Knochenbreccie .	58,89	0,92	10,69	0,53	2,28	11,00	—	Spur	Spur	13,00	2,22	0,47
8. Liaskalk, ebendaher, Knochenbreccie .	89,54	0,90	0,61	0,16	1,24	4,10	Spur	—	Spur	2,09	1,01	0,35
9. Liaskalk, ebendaher, Gryphitenkalk . .	78,05	1,11	3,42	0,72	8,12	7,35	Spur	Spur	Spur	4,23	1,30	0,70
10. Liaskalk, ebendaher, Gryphitenkalk . .	81,45	2,50	2,80	0,22	2,54	6,82	Spur	Spur	Spur	2,02	1,25	0,40

Stärkere Spuren von Natron in fast allen Liaskalken, als in den übrigen Gesteinen.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Wasser.	Verlust.
1. Muschelkalk von Sennfeld, Franken	87,53	1,52	1,30	0,21	0,12	7,02	Spur	Spur	—	0,90	0,70
2. Muschelkalk, ebendaher . . .	41,02	47,92	2,91	1,02	0,93	4,77	Spur	—	Spur	1,00	0,43
3. Muschelkalk, ebendaher . . .	90,67	2,55	0,83	0,57	0,98	3,00	Spur	—	—	0,90	0,50
4. Muschelkalk, ebendaher . . .	89,99	3,02	0,70	0,32	0,65	4,20	Spur	Spur	Spur	0,60	0,52
5. Muschelkalk von Schweinfurt . .	87,78	3,07	1,00	0,25	0,63	5,13	Spur	—	—	1,70	0,44
6. Muschelkalk, ebendaher . . .	92,28	0,90	1,20	0,17	0,58	3,72	Spur	Spur	Spur	0,80	0,35
7. Muschelkalk, ebendaher	90,40	2,78	0,93	0,20	0,78	3,52	Spur	Spur	—	0,93	0,46
8. Muschelkalk von Grettstadt, Franken	74,60	2,50	5,72	4,39	2,89	8,07	Spur	Spur	—	1,00	0,83
9. Muschelkalk von Hirschfeld, Franken	80,69	8,13	2,89	1,56	0,96	4,32	Spur	—	—	1,20	0,25
10. Muschelkalk, ebendaher	93,24	0,97	1,50	0,40	1,22	2,00	Spur	—	—	0,30	0,37
11. Muschelkalk von Lohr	87,03	1,22	1,37	0,35	1,08	8,13	Spur	—	—	0,40	0,42
12. Muschelkalk, ebendaher	92,86	1,70	0,63	0,28	0,73	2,50	Spur	Spur	Spur	0,80	0,50
13. Muschelkalk von Mühlbach, Franken	95,26	1,03	0,42	0,30	1,33	1,02	Spur	—	—	0,30	0,34
14. Muschelkalk v. Rüdenschwinden, Röhne	85,82	3,00	2,55	0,70	1,88	5,13	Spur	Spur	—	0,42	0,50
15. Muschelkalk von Kleinsassen, Rhöne	92,00	1,77	1,35	0,37	1,26	1,42	Spur	—	Spur	1,03	0,80
16. Muschelkalk von Neumarkt . . .	89,90	3,03	1,22	0,53	1,90	2,00	—	—	—	0,98	0,44
17. Muschelkalk von Jena . . .	93,31	2,07	0,30	0,26	0,72	1,50	Spur	—	—	1,03	0,81

Uebergangskalk.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Mangan.	Wasser.	Verlust.
1. Uebergangskalk v. Elbingrode, Oberharz	32,40	1,50	6,71	1,39	3,10	52,00	Starke Sp.	Starke Sp.	Spur	—	1,99	0,91
2. Uebergangskalk, ebendaher	51,90	1,07	1,69	1,30	4,88	34,25	Spur	Spur	Spur	Spur	4,21	0,70
3. Uebergangskalk mit Entrochiten, ebendaher	90,76	0,71	1,32	0,59	3,00	1,20	Spur	Spur	Spur	Spur	2,00	0,33
4. Uebergangskalk mit Trochiten v. Wernigerode	61,94	1,81	8,49	5,57	10,94	4,00	Spur	0,90	Spur	—	5,12	2,04
5. Uebergangskalk von Ilsenburg	12,55	0,67	6,00	5,72	12,99	56,20	Spur	0,52	Spur	Spur	2,60	2,75
6. Uebergangskalk, ebendaher	35,72	0,83	28,01	2,53	8,80	21,27	Spur	Spur	Spur	—	2,50	0,34

Die bedeutenden Verluste bei 4—5 erklären sich ohne Zweifel durch einen Gehalt der Gesteine an kohlensaurem Eisenoxydul.

Urkalk.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Wasser.	Verlust.
1. Urkalk v. Gailbacher Thal b. Aschaffenburg	73,16	16,27	0,42	0,39	1,30	2,51	Spur	Spur	5,03	0,99
2. Urkalk von Wunsiedel	86,52	1,25	0,77	0,13		4,33	Spur	Spur	6,50	0,50
3. Urkalk, ebendaher	95,33	0,90	0,38	0,20	0,52	0,87	Spur	Spur	1,10	0,70
4. Urkalk von Slanders, Tirol	98,40	0,45	0,50	0,21		—	—	—	—	0,44
5. Urkalk von Thierstein	66,48	23,52	0,51	0,32	0,58	4,22	Spur	Spur	3,40	0,97
6. Urkalk von Auerbach	86,30	1,02	0,30	0,23	0,67	10,03	Spur	Spur	0,80	0,65
7. Urkalk von Sala, Schweden	90,00	Spur	0,53	0,20	0,40	8,20	Spur	—	0,17	0,50
8. Urkalk, Umgegend von Meissen	95,11	Spur	0,72	0,18	0,52	2,00	Spur	Spur	1,03	0,44

LXIII.

· die krystallisirten Bestandtheile der :astanie *(Aesculus Hippocastanum* L.*)*.

Von

Friedrich Rochleder.

.uszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLVIII.)

sser einer Gerbsäure, welche in vielen anderen Thei- Rosskastanie vorkommt, und deren Zusammensetzung lie Formel $C_{26}H_{12}O_{12}$ ausgedrückt wird, enthält die ler Rosskastanie mehrere amorphe und krystallisirte ltheile, von denen die letzteren hier besprochen wer- len.

ə Beschreibung der Darstellung derselben wird der päter geben.

I. Paviin oder Fraxin.

ıs Paviin oder Fraxin ist in dem Niederschlage ent- den Bleizuckerlösung in einem wässrigen' Decocte ıde hervorbringt, und zwar in dem in essigsäure- n Wasser löslichen Theile dieses Niederschlages. rf. hat der Beschreibung dieses vom Fürsten Salm- mar in der Rinde von *Fraxinus excelsior* entdeckten nichts hinzuzufügen.

e Zusammensetzung des Fraxin oder Paviin ent- nach des Verf. und Kavalier's Analysen folgen- rmel, die ihre weitere Begründung erhalten wird:

		Berechnet.	Mittel d. Analysen.
C_{64}	= 384	51,27	51,22
H_{37}	= 37	4,94	5,13
O_{41}	= 328	43,79	43,65
	749	100,00	100,00

$$C_{64}H_{38}O_{41} = 2(C_{32}H_{18}O_{20}) + HO.$$

.e letzte Menge Wasser verliert das Fraxin sehr . Lange Zeit bei 150° C. im Kohlensäurestrome er- ;eht diese Wassermenge hinweg.

Das Fraxin lässt
hitzen, ohne eine Ze
wurde im Platinschiffc
Zeit bei dieser Tempe
Die Zusammense
Fraxin oder Paviin ist

C_{32} = 192
H_{18} = 18
O_{20} = 160
370

Der Schmelzpunk
xin oder Paviin liegt
viin ist blass gelblich
leicht zu einem weis
Schmelzen entweicht
Zeit erhitztes Paviin
der Formel $2(C_{32}H_{18}O_2$
den Daten zeigen.

0,1256 Grm. gab
0,0567 Grm. Wasser

Die Analysen von
mitgetheilten, waren
durch Umkrystallisire
wurde. Das aus sie
Fraxin oder Paviin h
Es ist rein weiss, oh
aus Wasser krystallisi
bis 117° C. erhitzt nich
in kürzerer Zeit und

Das Spaltungsproc
Fraxinusrinde neben
Salzsäure oder Schwef
bades entsteht, kommt
nen, wie sie vom Fü
wurden, überein mit

er Paviin aus Kastanienrinde, nur die Farbe dieser beiden
örper ist verschieden. Das Fraxetin aus Fraxin oder
axinusrinde ist rein weiss, das Fraxetin oder Paviëtin
s dem Fraxin der Kastanienrinde schön citrongelb gefärbt.
ese gelbe Farbe geht bei Erhitzen auf 120° C. in einer
ohlensäureatmosphäre in ein blasses Strohgelb über. Wird
Temperatur endlich so weit gesteigert, dass das Fraxe-
. sublimirt, so ist das Sublimat farblos und von dem
axetin aus Fraxinusrinde in nichts mehr verschieden.
er Unterschied scheint somit ein ähnlicher zu sein, wie
i farblosem und gelbem Santonin.

Nach den Analysen berechnet sich für das Fraxetin
gende Zusammensetzung:

		Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
C_{20} =	120	57,69	57,70	57,72	57,50	57,44
H_8 =	8	3,85	4,04	4,04	3,92	3,95
O_{10} =	80	38,46	38,26	38,24	38,58	38,56
	208	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

0,1431 Grm. Fraxetin aus Rosskastanien-Fraxin im
ohlensäurestrom auf 200° C. erhitzt, wobei die Substanz
farblosen Krystallen als wollige Masse zu sublimiren
gann, gaben 0,3034 Grm. Kohlensäure und 0,0528 Grm.
asser, oder C 57,82 p.C., H 4,10 p.C., O 38,08 p.C.

2,0087 Grm. Fraxin aus Fraxinus mit Säure zerlegt,
ben 1,1091 Grm. Fraxetin oder 55,2148 p.C. Fraxetin.
e Formeln, welche für Fraxin und Fraxetin hier gegeben
ırden, verlangen 55,54 p.C. Fraxetin. Der Zucker, wel-
er bei der Spaltung des Fraxin oder Paviin neben dem
axetin oder Paviëtin gebildet wird, unterscheidet sich in
chts von dem Traubenzucker. Er wurde sowohl durch
altung mittelst Schwefelsäure und Entfernung der Schwe-
säure mit kohlensaurem Baryt, als auch durch Spaltung
t Salzsäure, Versetzen des Filtrates mit überschüssigem,
hlensauren Bleioxyd, Abfiltriren, Eindampfen im Wasser-
de, Auskochen des Rückstandes mit Alkohol und Ver-
mpfen der alkoholischen Lösung im Wasserbade darge-
llt. Der Zucker bleibt als fast farbloser Syrup zurück,
lcher nach längerer Zeit zu Krystallen erstarrt.

0,2046 Grm. des noch gelblich gefärbten Zuckers gaben
2986 Grm. Kohlensäure und 0,1241 Grm. Wasser.



B

$C_{12} = 72$
$H_{12} = 12$
$O_{12} = 96$
180

Durch Umkrystallisiren
Weingeiste erhält man ihn
Die Spaltung des Fraxi
folgendem Schema vor sich:
$C_{32}H_{18}O_{20} + 2.HO =$
Der Name Fraxetin od
in *Fraxetinsäure* umzuändern
tin sich mit Basen zu verbi
entschieden dafür sprechen,
ist. Denken wir uns diesen
mologen Reihe, so würde da
sein, und dieser bis jetzt
ein Aldehyd $C_{18}H_6O_8$, d. h.
setzung des Aesculetin entsp
Aldehyd, wenn auch manc
chen scheinen, es lässt sich
Aldehyd überführen, ohne d
ändern, worüber weiter un
findet.

II. A

Die Mengen von Aescu
der Kastanienrinde vorfind
0,5 Grm. war die Ausbeute
Aus Wasser umkrystalli
säurestrom getrocknet, gab
0,2081 Grm. lieferten
0,0647 Grm. Wasser.

*) Die Fraxetinsäure hat di
lansäure und unterscheidet sich
mehr enthält, von der Chrysop
von sechs Sauerstoffäquivalenten
des Naphthalin, durch ein Min
von der Opiansäure = $C_{20}H_{10}O_{10}$
Hemipinsäure = $C_{20}H_{10}O_{12}$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{18} = 108	60,67	60,47
H_6 = 6	3,37	3,45
O_8 = 64	35,96	36,08
178	100,00	100,00

Alle Eigenschaften und Reactionen sind dieselben, wie
› dem Aesculetin zukommen, welches aus Aesculin durch
inwirkung von Säuren gebildet wird.

Wir haben durch die Versuche von A. W. Hofmann
ı dem Allylalkohol eine Substanz kennen gelernt, welche
it der grössten Leichtigkeit in den Aldehyd der Propion-
ure ohne Veränderung der Zusammensetzung übergeht.
ine ähnliche Umwandlung findet bei dem Aesculetin statt,
enn dasselbe mit den wässrigen Lösungen saurer schweflig-
urer Alkalien einige Minuten gekocht wird. Das Aescu-
tin löst sich dabei mit gelblicher Farbe auf, die bald ver-
hwindet. Aus einer solchen Lösung lässt sich kein un-
rändertes Aesculetin mehr darstellen. Die Lösung färbt
:h nach Zusatz einer Kali- oder Natronlösung unter Ab-
rption von Sauerstoff roth, ähnlich der Quercetinsäure von
lasiwetz. Mit Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, ent-
eht eine vorübergehende rothe Färbung, die bald in ein
ines Azurblau übergeht. Bei längerem Stehen an der
uft wird die blaue Farbe in Blutroth verändert und die
lüssigkeit zeigt die prachtvollste Fluorescenz. Aus dieser
auen und rothen Flüssigkeit können verschiedene Farb-
offe von rother und grüner Farbe dargestellt werden, so
ie durch Reduction farblose Körper. Ich gehe hier nicht
ıf die Producte näher ein, bemerke aber, dass sie
le auf 1 Aeq. Stickstoff, 18 Aeq. Kohlenstoff (N = 14;
= 6) enthalten. Ihre Entstehung erinnert an die Bildung
›n blauen und rothen Farbstoffen aus Flechten, die Orcin
ıtweder fertig gebildet enthalten, oder Stoffe, die Orcin zu
›fern im Stande sind, und wollte man die Formel des
rcins = $C_{14}H_8O_4$ verdoppeln zu $C_{28}H_{16}O_8$, so wären in
›r That Orcin und der aus dem Aesculetin entstehende
ldehyd = $C_{18}H_6O_8$ homologe Substanzen, die sich durch
$_{10}H_{10}$ von einander unterscheiden.

Dass das Aesculetin bei dieser Umwandlung durch
hwefligsaure Alkalien keine Veränderung der Zusammen-



Krystallmasse nieder. Bei 110° C.
folgende Zahlen bei der Analyse:

0,2017 Grm. gaben 0,2743 (
0,0512 Grm. Wasser.

0,1846 Grm. gaben 0,0456 Grm.

Auf 100 Theile berechnet sic
setzung für diese Verbindung:

			Berechn
C_{18}	=	108	37,1
H_8	=	8	2,7
O_{10}	=	80	27,4
NaO, S_2O_6	=	95	32,6
		291	100,0

$$C_{18}H_6O_8 + NaO, HO, S_2$$

Durch Erhitzen mit Fünffach-
Aesculetin in eine schöne, krystal
stanz über, die zur Entstehung man
anlassung giebt. Wird Aesculetin
und *Natriumamalgam* eingetragen, e
farblosen Flüssigkeit, die an der Lu
nimmt und sich dabei intensiv roth

Mit dem Aesculetin gleich zu
Daphnetin von Zwenger. Der
entsprechende Alkohol würde der F
chen und mit dem Aescigenin $C_{24}H$

ıalyse verwendet wird), dass ich es für identisch mit ıphnetin hielt, was nicht der Fall ist. Daphnetin und ›sculetinhydrat unterscheiden sich durch die Reaction mit hwefligsauren Alkalien leicht von einander, das Daphnetin ebt bei der Behandlung mit diesen nach Zusatz von Ammoak unter Absorption von Sauerstoff keine blaue Flüssigkeit.

Das Aesculetinhydrat scheidet sich aus seiner heissen ässrigen Lösung in kleinen körnigen Krystallen ab, es be- ›rf zu seiner Lösung eine grössere Menge von Wasser als ›s Aesculetin. Es löst sich wie das Daphnetin in conntrirter Schwefelsäure und siedender Salzsäure und fällt s der ersten Lösung durch Zusatz von Wasser, aus der 'eiten durch Abkühlung in Nadeln heraus, die gewöhnhes Aesculetin sind. Es löst sich wie Daphnetin in allischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe, giebt mit Bleickerlösung und Barytwasser gelbe Niederschläge wie ·sculetin und Daphnetin. Es reducirt die salpetersaure berlösung beim Erwärmen, färbt sich mit Salpetersäure ·ensiv roth und giebt eine rothe Lösung wie Aesculetin ıd Daphnetin, färbt sich durch Eisenchlorid wie diese ›iden Körper grün, die grüne Lösung wird durch Salz- ›ure entfärbt. Der Schmelzpunkt liegt über 250° C., die ubstanz sublimirt aber schon bei einer Temperatur von)3° C. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten ystallinisch. Die Fehling'sche Flüssigkeit wird durch ese Substanz reducirt, wie es beim Daphnetin der Fall :. Die Aehnlichkeit beider Körper ist daher sehr gross. ie alkalischen Lösungen des Aesculetinhydrates fluores- ›en aber deutlich, während beim Daphnetin eine Fluoresnz nicht wahrnehmbar ist.

Zwenger fand das Daphnetin, bei 100° C. getrocknet, sammengesetzt wie folgt:

C	58,93	59,23	59,34
H	3,74	3,72	3,97
O	37,31	37,05	36,69
	160,00	100,00	100,00

Ich erhielt bei der Analyse des Aesculetinhydrates selben Zahlen.

		Berech
C_{36}	= 216	59,1
H_{13}	= 13	3,5
O_{17}	= 136	37,2
	365	100,0

$C_{36}H_{13}O_{17} = 2($

Das Wasser des Aescul
die Substanz in einem Strom
erhitzt wird. Bei 203° C. b
hitztes Aesculetinhydrat ist
Eine Analyse desselben erga

0,1716 Grm. gaben 0,37
HO oder C 60,27 p.C., H 3,

Aesculetinhydrat in was
concentrirter Salzsäure verse
bade erhitzt, gab beim Erk
Die Analyse desselben gab

0,1682 Grm. bei 117° C.
net gaben 0,3738 Grm. E
Wasser.

	Berech
C_{18}	= 60,6
H_6	= 3,3
O_8	= 35,9
	100,0

Ich hatte mich zuvor d
dass das Aesculetin bei der
Alkohol in der Siedhitze kei
Analyse des so behandelten A

0,1925 Grm. gaben bei
getrocknet 0,4268 Grm. Kohl
oder in 100 Theilen:

C =
H =
O =

Durch Lösen des Aescul
Ausfällen durch Essigsäure
wandelt.

IV. A

Das Aesculin kommt bei
lich bedeutender Menge vor

in dem durch Bleiessig erzeugten Niederschlage enthalten, der in dem Filtrate entsteht, welches man durch Fällen eines wässerigen Decoctes der Rinde mit Bleizuckerlösung erhält. Aber kleine Mengen sind auch in diesem durch Bleizucker entstehenden Niederschlage enthalten. Man erhält es mit dem Fraxin oder Paviin zugleich, von dem es leicht zu trennen ist. Löst man ein Gemenge beider Körper in der kleinsten dazu erforderlichen Menge siedenden Wassers und lässt die Lösung erkalten, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Diesen erwärmt man vorsichtig, bis die langen, dünnen Fraxinkrystalle verschwunden sind und trennt das noch nicht gelöste Aesculin durch ein Leinwandfilter von der Lösung. Durch Wiederholung dieses Verfahrens reinigt man das Fraxin vom Aesculin und das Aesculin vom Fraxin.

0,2349 Grm. bei 117° C. im Kohlensäurestrome getrocknetes, so gewonnenes Aesculin gaben 0,4498 Grm. Kohlensäure und 0,1036 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{60}	= 360	52,25	52,22
H_{33}	= 33	4,79	4,90
O_{37}	= 296	42,96	42,88
	689	100,00	100,00

$$C_{60}H_{33}O_{37} = 2(C_{30}H_{16}O_{18}) + HO.$$

Ich bemerke hier, dass Zwenger für das bei 100° C. getrocknete Daphnin folgende Zusammensetzung fand:

C	= 52,50	52,60	52,17
H	= 5,07	4,93	4,83
O	= 42,43	42,45	43,00
	100,00	100,00	100,00

Wird Aesculin nur ganz kurze Zeit bis auf 115° C. erhitzt in einem Strome von Kohlensäure, so enthält es um ein Aequivalent Wasser mehr. So getrocknetes Aesculin gab bei der Analyse:

0,2050 Grm. lieferten 0,3881 Grm. Kohlensäure und 0,0919 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{60}	= 360	51,58	51,63
H_{34}	= 34	4,87	4,98
O_{38}	= 304	43,55	43,39
	698	100,00	100,00

$$C_{60}H_{34}O_{38} = 2(C_{30}H_{16}O_{18} + 2.HO).$$

V.

Ausser dem Aesculin, Aesculetin, Aesculetinhydr Fraxin oder Paviin ist in der Rinde noch eine Subs unendlich kleiner Menge enthalten, die in Form von gelben mikroskopischen Krystallen erscheint, dem M täuschend ähnlich. Dieser Körper mit Salzsäure Siedhitze behandelt, liefert als Spaltungsproduct F oder Paviëtin. Da man aus circa 150 Pfund Rinde 0,5 Grm. in reinem Zustande erhält, lässt sich mit Substanz keine nähere Untersuchung anstellen, ehe eine reichlichere Quelle zur Darstellung sich gefund ben wird.

0,2164 Grm. Substanz bei 147° C. im Kohle strome getrocknet, gaben 0,3941 Grm. Kohlensäure und Grm. Wasser, was folgender procentischer Zusammens entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{44} =	264	49,63	49,67
H_{28} =	28	5,26	5,42
O_{30} =	240	45,11	44,91
	532	100,00	100,00

Die Entstehung des Fraxetin oder Paviëtin demnach nach folgendem Schema vor sich gehen:

$$C_{44}H_{28}O_{30} + 4 . HO = C_{20}H_8O_{10} + 2(C_{12}H_{12}O_{12})$$

Bei 115—117° C. getrocknet hält diese Substan ein Aequivalent Wasser zurück.

Ehe ich diese Abhandlung schliesse, finde ich nöthig, noch einige Worte über das Daphnin und D tin hier beizufügen.

Die Formeln, welche Zwenger für diese beide stanzen aufstellt, sind $C_{62}H_{34}O_{38}$ und $C_{24}H_{14}O_{18}$. Ic weiter oben darauf aufmerksam gemacht, dass die Z mensetzung des Daphnins dieselbe ist, wie die des A und dass Daphnetin und das Hydrat des Aesculetin tisch gleich zusammengesetzt sind.

Die Formeln des Daphnin und Daphnetin, w Zwenger aufgestellt hat, als den wahren Ausdru Zusammensetzung dieser Körper genommen, wür wahrscheinlich machen, dass das Daphnetin eine de delsäure in gewisser Beziehung analoge Verbindung

säure und eines Aldehyds wäre. Das Daphnetin $= C_{38}H_{14}O_{18}$ wäre $C_{18}H_6O_8$ oder Aesculetin $+ C_{20}H_8O_{10}$, d. h. Fraxetinsäure, ohne Austritt der Elemente des Wassers mit einander verbunden, wie in der Mandelsäure die Elemente des Bittermandelöls oder Benzoësäurealdehydes mit den Elementen der Ameisensäure verbunden sind. Diese Anschauung ist jedoch nur dann zulässig und der Versuch ihrer experimentellen Begründung angezeigt, wenn die Richtigkeit der von Zwenger gegebenen Formeln begründet ist. Die Aufstellung der Formeln von Seite Zwenger's ist aber, was wohl zu beachten ist, eine rein willkürliche und für die Richtigkeit spricht nichts, als die ziemlich nahe Uebereinstimmung der gefundenen procentischen Zusammensetzung mit den Zahlen, welche diese Formeln verlangen.

Zwenger hat weder die Menge des Daphnetin noch die des Zuckers bestimmt, welche bei der Spaltung des Daphnin entstehen. Von Verbindungen ist nur die des Daphnetin mit Bleioxyd dargestellt, auf welche Zwenger die Formel $C_{38}H_{10}Pb_4O_{18}$ berechnet, welche 28,61 p.C. C und 1,25 p.C. H verlangt. Ich habe mit Dr. Schwarz eine Verbindung des Aesculetin mit Bleioxyd analysirt*), welche 28,71 p.C. C und 1,19 p.C. H enthielt. Zwenger fand in dem mit heissem Wasser gut gawaschenen Bleisalze 57,6 p.C. Bleioxyd, während ich und Schwarz (l. c.) 57,66 p.C. PbO fanden.

Da nun das Daphnin die Zusammensetzung des Aesculin, das Daphnetinbleioxyd die Zusammensetzung des Aesculetinbleioxydes und das bei 100° C. getrocknete Daphnetin die Zusammensetzung des Aesculetinhydrates hat, so versuchte ich, ob das Daphnetin bei 100° C. vollkommen trocken sei oder noch Wasser enthalte, mit einem Worte, ob ein bei einer höheren Temperatur getrocknetes Daphnetin 59,2 oder 60,6 p.C. Kohlenstoff enthalte.

0,1655 Daphnetin im Kohlensäurestrome bei 220° C. getrocknet, bei welcher Temperatur es zu sublimiren beginnt,

---

*) Decemberheft 1852 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Band IX, pag. 79 u. f.

gaben 0,3686 Kohlensäure, (
bei 100° C. getrocknete, m
zusammengesetzte Daphneti
trocknet noch ein Atom V
Zusammensetzung wie das .

Demnach sind Daphnir
Aesculetin isomere oder pol
welche Zwenger aufgestel
Zusammensetzung dieser Kö

Was die Darstellungsm
bast anbelangt, so halte ich
Abänderung des von Zwe
hier mitzutheilen, die mich

Wenn Seidelbast mit V
geist durch Destillation entf
Wasser zu), der Rückstand
wässerige Decoct durch 24
sich selbst überlassen wurd
geschiedenen Harze abfilt
gefällt ist, wird durch ba
Daphnin schon in der Kälte
durch Kochen an Niedersch
und liefert ein schwer zu r
Bleiessig in der Kälte ents
Wasser vertheilt und durch
giebt nach Entfernung des
eine Flüssigkeit, die zur H
Nach dem Erkalten des Rü
Wasser Harz nieder, welc
wird abermals zur Honigc
dunstet und wieder mit Wa
wodurch eine neue Menge
Filtrat wird zum dritten M
in einem Gefässe dieser Rü
fachen Volum von Aether
goldgelb färbt und beim fr
goldgelbes, durchsichtiges,
Aether wird mehrere Male
durch Abgiessen von Aether

ruhig hingestellt. Nach einer oder zwei Stunden erstarrt sie zu einem Brei von Daphnin-Krystallen, die man auf ein Filter von Leinwand bringt, mit wenig Wasser wäscht, auspresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Im Verlaufe von zwei Tagen lässt sich in dieser Weise das Daphnin aus dem Seidelbast gewinnen, wenn nicht mehr als 20 Pfund davon in Arbeit genommen werden. Die zu diesen Versuchen benützte Rinde war im Monate Juni gesammelt worden.

LXIV.
Ueber das Morin und die Moringerbsäure.

Von

H. Hlasiwetz und **L. Pfaundler.**

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLVIII.)

Die Präparate, welche zur Untersuchung dienten, haben wir nach folgendem Verfahren gewonnen:

Das geraspelte Gelbholz wird 2—3 Mal mit Wasser ausgekocht, die abgeseihten Flüssigkeiten auf die Hälfte des Gewichtes des angewandten Holzes eingedampft, und mehrere Tage stehen gelassen. Man findet dann am Boden des Gefässes einen krystallinischen gelben Absatz, den man auf Leinen sammelt, mit kaltem Wasser abspült, und trocken presst. Aus den Mutterlaugen setzt sich nach längerem Stehen noch mehr ab.

Die abgepresste Masse wird zerrieben, mit Wasser ausgekocht und siedend filtrirt.

Was nach zweimaligem Auskochen auf dem Filter bleibt, ist rohes Morin und etwas Morinkalk.

Man bringt diesen Rückstand in eine Schale, erhitzt mit Wasser, und setzt Salzsäure zu, um die Kalkverbindung zu zersetzen. Dann wirft man den Brei neuerdings auf ein

Filter, wäscht ihn gut aus, löst ihn in der nöthigen Menge heissen Alkohols, filtrirt die Lösung, und setzt ihr noch heiss etwa zwei Drittel des Volumens des Alkohols, heisses Wasser zu.

Sich selbst überlassen, krystallisirt in kurzer Zeit die grösste Menge des Morins in gelben Nadeln. Man krystallisirt dann zu vorläufiger Reinigung mehrmals aus schwachem Alkohol um. Die Lösung muss man durch kalk- und eisenfreie Filter laufen lassen. Sie bleibt aber stets gelblich gefärbt. Um sie zu entfärben, bringt man in der Lösung des Morins durch Bleizucker einen Niederschlag hervor, den man durch Schwefelwasserstoff in der erwärmten Flüssigkeit zersetzt. Das sich bildende Schwefelblei entfärbt, wiederholt man das Verfahren einige Male, bis zum Strohgelben, und die herausfallenden Krystalle haben dann nur einen schwach gelblichen Stich. Fällt man ihre Lösung in Alkohol mit Wasser, so erscheint die Substanz fast farblos. Auch Essigsäure kann als Lösungsmittel dienen. Das Morin krystallisirt aus alkoholischer Lösung in glänzenden, 1—3 Linien langen flachen Nadeln, die häufig zu Büscheln verwachsen sind. Es ist weniger leicht löslich in Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Alkalien, selbst alkalisch reagirende Salze, wie phosphorsaures und borsaures Natron, lösen es sehr schnell mit tief gelber Farbe. Säuren fällen das Morin aus solchen Lösungen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief olivengrün. (Wagner giebt eine granatrothe Färbung an.) Eine ammoniakalische Morinlösung reducirt schon in der Kälte salpetersaures Silber. Noch eine sehr verdünnte alkalische Morinlösung reducirt beim Erwärmen die Trommer'sche Kupferflüssigkeit.

Ueber die Zusammensetzung des Morins und seine Formel enthalten wir uns, obgleich wir schon im Besitze einer grossen Anzahl analytischer Daten sind, noch bestimmter Angaben. Die bisher für dasselbe aufgestellten Formeln sind unrichtig. Es ist übersehen worden, dass das Morin Wasser enthält, welches es erst bei sehr hoher Temperatur völlig entlässt.

Es steht in nahem Zusammenhange mit dem Phloro-
ucin, denn dieses entsteht mit der grössten Leichtigkeit
s demselben. Es steht ferner in eben so naher Beziehung
dem Quercetin. (Darüber behalten sich die Verf. weitere
ttheilung vor.)

Die sogenannte *Moringerbsäure* befindet sich in der Flüs-
keit, die man von dem rohen Morin abfiltrirt hat. Man
mpft sie ein, und erhält bald nach dem Abkühlen einen
eil derselben. Aus den davon abfiltrirten Mutterlaugen
lt auf Zusatz von Salzsäure eine neue Partie, die als
lksalz darin gelöst sein mochte.

Man reinigt durch oft wiederholtes Umkrystallisiren,
bei man die Flüssigkeit anfangs durch etwas Salzsäure,
lche die Substanz nicht zersetzt, sauer erhält. Die Kry-
lle, die Flüssigkeit breiig erfüllend, wenn sie einigermassen
ncentrirt war, sind noch stark gelb gefärbt. Delffs*)
t beobachtet, dass der Körper farblos erhalten werden
nn, wenn man die Krystalle unmittelbar nach dem An-
hiessen zwischen Papier presst, wobei sich das Gelbfärbende
das Papier zieht, so dass durch Wiederholung dieser
eration immer lichtere, endlich farblose Krystallisationen
tstehen. Eine gute Reinigungsmethode besteht darin, die,
rch mehrmaliges Umkrystallisiren vorläufig gereinigte
bstanz in heissem Wasser zu lösen, Essigsäure und dann
eizuckerlösung zuzusetzen, so dass kein Niederschlag ent-
ht. Leitet man dann Schwefelwasserstoff in die warme
üssigkeit, so entfärbt das herausfallende Schwefelblei sehr
t, und verfährt man mit den erhaltenen Krystallen 2—3
l in gleicher Weise, so erhält man zuletzt nur schwach
färbte Lösungen und eben solche Krystalle.

Diese Darstellungs- und Trennungsmethode des Morins
d der Moringerbsäure beruht, wie man sieht, ganz einfach
f der verschiedenen Löslichkeit derselben in Wasser.

Das Morin ist, wie Wagner ganz richtig angibt, selbst
heissem Wasser nur spurenweise löslich, die Moringerb-
ure löst sich in kaltem zwar wenig, in heissem aber leicht

---

*) Denkschrift zur Jubelfeier von Dr. Chelius. Heidelberg 1862.

und reichlich. Die Kalkverbindungen beider Stoffe verhalten sich ähnlich.

Delffs, der behauptet, die Moringerbsäure sei nichts anderes als unreines Morin*), konnte das Vorkommen dieser Verbindung im Gelbholz wohl nur darum übersehen haben, weil er, wie es scheint, nur mit den krystallinischen Massen arbeitete, die sich in den Blöcken vorfinden; es ist wenigstens in seiner Abhandlung nirgends angegeben, dass er das Holz auch mit Lösungsmitteln behandelt habe.

Der Name „Moringerbsäure" ist nicht passend, weil die Verbindung keine Säure ist.

Wir schlagen vor, sie *„Maclurin"* zu nennen (von *Maclura tinctoria*, der Stammpflanze des Gelbholzes).

Bezüglich der Beschreibung ihrer Eigenschaften können wir auf das schon Bekannte, und besonders auf die zuletzt von Delffs gegebene Zusammenstellung verweisen. Seine Analysen aber, so wie auch die von Wagner, beziehen sich auf wasserhaltige Substanzen. Das Wasser ist vollkommen erst bei 130—140° zu entfernen. Delffs und Wagner trockneten blos bei 100°.

Die wasserfreie Substanz führte auf die Formel $C_{13}H_{10}O_6$, für die wir in den Spaltungsproducten die zureichendsten Beweise finden.

	$C_{13}H_{10}O_6$.	I.	II.
C	59,54	59,36	59,25
H	3,81	4,13	4,18

	$(C_{13}H_{10}O_6 + H_2O)$.	Wagner.	$C_{13}H_{10}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ **)	Delffs.
C	55,71	55,17	53,98	54,1
H	5,29	4,41	4,49	4,4

Eine von uns dargestellte *Bleiverbindung* entspricht dieser Formel gleichfalls. Fällt man eine mässig concentrirte Lösung des Maclurins siedend mit heisser verdünnter Bleizuckerlösung, und filtrirt nach dem Aufkochen schnell ab, so scheiden sich aus dem citrongelb gefärbten Filtrat bald kleine blätterige Krystalle ab (a). Der Rückstand auf dem

*) L. c. S. 12.

**) Diese Formel verlangt 9,34 pC. Wasser, die aus Wagner's Zahlen ausgerechnete 6,43 p.C. Wir fanden je nach der Dauer des Trocknens zwischen 6,8 und 8,5 p.C.

Filter nimmt nach einiger Zeit gleichfalls blätterige krystallinische Structur an (b). Einmal krystallinisch geworden, ist die Verbindung sehr schwer löslich, auch in siedendem Wasser.

Sie kann, ohne sich zu verändern, bis zu 170° erhitzt werden.

$C_{13}H_9PbO_6 + PbHO$.

C	32,84	33,09	—
H	2,10	2,00	—
Pb_2O	46,00	45,76	46,50

Wagner trocknete seine Bleiverbindung bei 100° und fand C 32,01, H 2,17, PbO 44,27. Die Formel $C_{13}H_9PbO_6 + PbHO + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt C 31,56, H 2,22, PbO 45,16.

Behandelt man das Maclurin mit concentrirten Lösungen ätzender Alkalien in der Hitze, so zerfällt es in eine Säure und in Phloroglucin. Ein Theil Maclurin wurde mit einer Lösung von drei Theilen Aetzkali in einer Silberschale gekocht, und so weit eingeengt, bis die Masse eben breiig zu werden anfing: dann wieder Wasser zugefügt, mit Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction versetzt, das Ganze auf dem Wasserbade abgedampft, der Salzrückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Destillationsrückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Der reichlich fallende, etwas gefärbte Niederschlag enthält die Säure, die ablaufende Flüssigkeit das Phloroglucin.

Letzteres wird erhalten, wenn man mit Schwefelwasserstoff das Blei ausfällt und das Filtrat eindampft. Das Rohproduct entfärbt man mit Kohle. Das gereinigte Präparat ist allen Eigenschaften nach identisch mit dem, auf anderem Wege gewonnenen.

	$C_6H_6O_3$.	Gefunden.
C	57,13	56,92
H	4,76	4,85

	Berechnet.	Gefunden.
$C_6H_6O_3$	—	—
$2.H_2O$	22,22	22,31

Der mit Bleizucker erhaltene Niederschlag wurde unter

warmem Wasser mit Schwe
Schwefelblei getrennte, seh
bei passender Concentration
Kohle sehr leicht völlig zu
mehrere Linien Länge, sind
zu Gruppen verwachsen. Si
ziemlich in kaltem Wasser,
geist und absolutem Aether
mit Eisenchlorid eine sehr
bung. Einige Tropfen Sod
kelroth. Alkalien und Am
reinen Substanz sehr unbe
Schwefelsäure löst die Krys
gelblicher, beim Erwärmen
saures Silber lässt die Lös
unverändert, wird in der H
Zusatz von Ammoniak red
silber wird schon in der K
oxydlösung giebt beim Erw
Kupferoxydul. Bleizucker
Essigsäure löslichen Nieder

Die Reaction auf Lak
der kohlensaure Salze zers
bindung eine entschiedene
schwach herbe, süsslich.
entlässt dieses schon bei 10
etwa 170° schmilzt sie. Di
klar und erstarrt schnell w

Die Analysen führen z
wasserfreie, und $C_7H_6O_4$.
stanz.

	$C_7H_6O_4$.
C	54,54
H	3,89

	Berechnet.
$C_7H_6O_4$	—
H_2O	10,46

Barytsalz. Durch Sätti
Baryt erhalten, bildet farblo

die, unter dem Mikroskop zerdrückt, aus äusserst feinen kurzen Nadeln bestehen.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll violette Färbung.

	$C_7H_5BaO_4$.	Gefunden. I. II.
C	37,92	37,50
H	2,25	2,50
Ba	30,97	30,74

	Berechnet.	III.	IV.
$C_7H_5BaO_4$	—	—	—
$2\frac{1}{2}.H_2O$	16,80	16,98	16,72

Das *Kalksalz* ist dem Barytsalz ganz ähnlich, und bildet blumenkohlartige Krystallanhäufungen.

	$C_7H_5CaO_4$.	Gefunden.
C	48,55	48,40
H	2,89	3,16
Ca	11,56	11,92

	Berechnet.	Gefunden.
$C_7H_5CaO_4$	—	—
$2.H_2O$	17,22	17,55

Unterwirft man die Säure der trockenen Destillation, so geht ein farbloses Oel über, welches schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Dabei hinterbleiben nur Spuren eines braunen Rückstandes.

Das Product der Destillation ist Brenzkatechin, oder die sogenannte Brenzmoringerbsäure Wagner's.

Die Analyse gab:

	$C_6H_6O_2$.	Gefunden.
C	65,45	65,15
H	5,45	5,57

Es sind in der letzten Zeit drei Säuren beschrieben worden, welche die gleiche Zusammensetzung besitzen wie unsere, aus dem Maclurin dargestellte: das ist die Protokatechusäure Strecker's (Ann. CXVIII, 286); die Carbohydrochinonsäure von Hesse (Ann. CXII, 52) und die Oxysalicylsäure Lautemann's (Ann. CXX, 311).

Die Oxysalicylsäure krystallisirt ohne Krystallwasser; sie kann schon darum, wenn sie gleich auch Brenzkatechin bei der Destillation liefert, nicht identisch mit der unsrigen sein.



Alle ihre Eigenschaften und Verha
hin, dass sie Protokatechusäure ist.

Ist diese, wie Strecker annimmt, staltet sich die Formel des Maclurins z

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4O_2\\H.C_6H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

und es entspricht dann dem Phloretin, zusammengesetzten Aethern. Mit Alka es diesen entsprechend und giebt:

$$\underset{\text{Maclurin.}}{C_{13}H_{10}O_6} + H_2O = \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3} + \ldots$$

LXV.

Ueber den Quercitrin

Von

H. Hlasiwetz und **L. Pfau**

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. A Wien. Bd. XLVIII.)

er Quercitrin war aus Quercitronrinde nach Roch-
Methode dargestellt. Es wurde mit verdünnter
lsäure das Quercetin abgeschieden, die davon ge-
Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt abgesättigt,
ınd bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abge-

h wenigen Stunden schon war der Zucker in gros-
stalldrusen und Krusten krystallisirt, erschien mit
abgespült beinahe farblos, und wurde durch ein-
Umkrystallisiren aus der mit etwas Thierkohle auf-
ən Lösung völlig rein erhalten. Es ist bemerkens-
vie schön und leicht er krystallisirt. Die Krystalle
ich meistens ausserordentlich regelmässig aus und
ı mehr als $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser; sie sind absolut
durchsichtig, glänzend, hart und mindestens eben
ı wie der bestkrystallisirte Rohrzucker.
f. Reuss in Prag fand, dass sie in ihren Combina-
sowie in ihren Abmessungen ganz mit jenen des
kers übereinstimmen. Nur das makrodiagonale Pi-
$\infty \breve{P}\infty$, das beim Rohrzucker fast constant, und
ist stark entwickelt ist, fehlt, was den Krystallen
ffallenden Habitus ertheilt*).
Löslichkeitsverhältniss in Wasser wurde bei 18° C.
ıeile zu 100 Theilen Wasser, d. i. 1 Theil Zucker in
eilen Wasser gefunden. Sie lösen sich auch leicht
absolutem, erwärmten Alkohol. Sie krachen zwi-
n Zähnen und schmecken süsser als Traubenzucker.
sung dreht die Polarisationsebene. Bei einem Ge-

wurden sechs Krystalle gemessen:

all Nr. 1: $oP.\frac{\breve{P}\infty}{2}.-\frac{\breve{P}\infty}{2}.-\frac{\bar{P}\infty}{2}.\infty P.$

„ 2: $oP.\frac{\breve{P}\infty}{2}.-\frac{\breve{P}\infty}{2}.\frac{\bar{P}\infty}{2}.\infty P.\infty\bar{P}\infty.$

„ 3: wie Nr. 2.

„ 4: $oP.\frac{\breve{P}\infty}{2}.-\frac{\breve{P}\infty}{2}.\infty P$, Spuren von $\frac{P}{2}$.

„ 5: wie Nr. 1.

„ 6: wie Nr. 1 mit Spuren von $\frac{P}{2}$.

halte derselben von 10,23 p
einer 128 Mm. langen Röhr
Drehung von 1° nach rec
Drehungsvermögen des Zuc
niss zu Quarz: 0,00318. (
beobachtet werden. Kalte
gelb, erwärmte dunkelbrau
wasser färben beim Erwär
braun.

Die Analysen führen z
lufttrockene und $C_6H_{12}O_5$

$C_6H_{14}O_6$.
C 39,56
H 7,69

$C_6H_{12}O_5$.
C 43,90
H 7,32

$C_6H_{12}O$
H_2O 9,

Ueber das Reductionsv
oxyd in alkalischer Lösung
mungen ausgeführt, zu de
keit diente, davon 10 C.C.
reducirt wurden. Von ei
zuckers, die in 100 C.C. 0,2
der Kupferlösung in sechs
den Versuchen 26,44 C.C.

Man hat hiernach:

1000 C.C. der Kupfe
5,000 Traubenzucker.

1000 C.C. der Kupfe
5,288 Quercitrinzucker.

Nitroverbindung. Trägt
ein Gemenge von Salpeters
dem man die Verhältnisse
des Nitromannits, so löst
wickelung auf, und bald na
zähe, bald hart werdende
durch Zusatz von Wasser

m Wasser, löst sich aber sehr leicht in Alkohol. Sie krystallisirt zu erhalten gelang nicht, und man musste sich daher mit der Reinigung des Lösens in Alkohol und Fällen mit Wasser begnügen.

Sie schmilzt schon unter 100°. Ein Hammerschlag bewirkt eine schwache Explosion.

Die Analyse gab:

	$\Theta_6\left(\begin{matrix}3(N\Theta_2)\\H_9\end{matrix}\right)\Theta_5$.	Gefunden.
C	24,08	24,41
H	2,01	3,05
N	14,04	14,21

Bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure erhält man als Hauptproduct eine der Zuckersäure ähnliche Säure, deren Verhältnisse genauer zu ermitteln wir später beabsichtigen. Oxalsäure wird hierbei nur spurenweise gebildet.

Ein Versuch, den Zucker durch Jodwasserstoff zu reduciren, zeigte, dass sich eine aromatisch riechende, ätherartige, flüchtige Jodverbindung bildet.

Man sieht, dass der untersuchte Zucker isomer ist mit dem Mannit und dem Melampyrin oder Dulcit*). Er hat vor Unterschiede von den beiden genannten den niedrigeren Schmelzpunkt (etwa 107° C., Mannit 160°**), Dulcit 182°) und verwandelt sich dabei in eine dem Mannitan analoge und damit isomere, wasserärmere Verbindung. Er hat ferner ein Rotationsvermögen, was den beiden anderen abgeht, er löst sich in warmem absoluten Alkohol leicht, während sich jene sehr wenig lösen, und er gab weder eine Barytverbindung noch bei der Oxydation Schleimsäure wie der Dulcit. Es ist aber auch gewiss, dass unser Zucker nicht identisch sein kann mit demjenigen, den zuerst Rigaud

*) Vergleiche Gilmer, Ann. d. Chem. CXXIII, 373; Erlenmeyer u. Wanklyn, Zeitschr. f. Chem. u Pharm. 5. Jahrg. p. 641.

**) Linnemann findet für den aus dem Zucker dargestellten 165—166°.

als Quercitrinzucker beschrieben hat*). Dessen Lösung braucht zum Krystallisiren 5—6 Tage, die Krystalle sind hellgelb und drehen die Polarisationsebene nicht.

Dieselben Eigenschaften scheinen Zwenger und Dronke am Quercitrinzucker beobachtet zu haben**). Rigaud findet ferner die Formel $C_{12}H_{15}O_{15} = C_{12}H_{12}O_{12} + 3.HO$. Zwenger und Dronke nehmen $C_{12}H_6O_6 + 6$ Aq. an***).

Die Verschiedenheit unseres Zuckers von dem Rigaud'schen Quercitrinzucker veranlasst uns, denselben mit den Namen *Isodulcit* zu bezeichnen, und wir kommen bei dieser Gelegenheit auf eine Ansicht zurück, die der Eine von uns schon früher ausgesprochen hat, dass es nämlich Quercitrine gebe, die verschiedene Zuckerarten enthalten †). Dies hat an sich durchaus nichts Unwahrscheinliches. Können sich in einer und derselben Pflanze mehrere Zuckerarten bilden, — und man weiss, dass Traubenzucker häufig neben Mannit vorkommt, — so ist es leicht zu begreifen, dass diese auch analoge Verbindungen mit einem zweiten Körper eingehen können, die um so ähnlicher sein werden, je ähnlicher die Zuckerarten sind. Solcher Verbindungen des Quercetins mit verschiedenen Zuckerarten kennt man jetzt nachgerade genug, um sie als Stütze dieser Ansicht zu gebrauchen. Das Rutin, das Robinin, wahrscheinlich auch das Rhamnin sind Verbindungen die sich unter einander und von dem Quercitrin nicht wesentlicher unterscheiden als die Quercitrine aus der Färbereiche unter einander ††). Man wird ohne Zweifel einmal aus dem Quercitrin einen Gattungsbegriff bilden, und die Arten dieser Gattung ver-

---

*) Ann. XC, 295.

**) Ann. Suppl. I, p. 269.

***) Ann. CXXIII. 157.

†) Ann. CXII, 113.

††) Wir bedauern, das Quercitrin selbst, welches uns den neuen Zucker lieferte, nicht analysirt zu haben. Wir haben den ganzen Vorrath zersetzt, da sich eine solche Verschiedenheit nicht von vorn herein vermuthen liess. Vielleicht erhalten wir in der Folge noch eine Quantität desselben, mit der sich der Versuch nachtragen lässt.

halten sich dann nicht anders als z. B. die Aetherarten einer und derselben Säure.

Es ist sehr möglich, dass der Rigaud'sche Zucker $= C_6H_{12}O_6$ derjenige ist, aus dem sich in der Pflanze unter gewissen Vegetationsbedingungen der von uns gefundene $C_6H_{14}O_6$ bildet, gerade so wie aus Traubenzucker durch Gährung oder auf rein künstlichem Wege*) unter Wasserstoffaufnahme Mannit entsteht.

LXVI.
Chemische Notizen.

Von

Franz Stolba.

1) Zur Bestimmung des Wassergehaltes der krystallisirten Borsäure.

Versuche, die Borsäure mittelst Kieselflusssäure maassanalytisch zu bestimmen, nöthigten mich zur Bestimmung des Wassergehaltes einer vorräthigen, mit aller Sorgfalt selbst bereiteten krystallisirten Borsäure. Diese Bestimmung wurde in ganz einfacher Art ausgeführt. Ich hatte gefunden, dass eine Auflösung von 4 Theilen krystallisirtem Borax und 1 Theil krystallisirter Borsäure, so vorsichtig destillirt, dass nichts überspritzen konnte, ein von Borsäure freies Destillat lieferten. Gestützt auf diese Erfahrung wurden 4 Gewichtstheile reiner Borax in einem geräumigen Platintiegel in der eben genügenden Menge heissen Wassers gelöst und der erhaltenen Auflösung 1 Gewichtstheil der Borsäure mit der Vorsicht, jeden Verlust möglichst zu vermeiden, zugefügt. Die Borsäure senkte sich rasch zu Boden und ging beim vorsichtigen Drehen des Tiegels sehr bald in Lösung über. Diese Auflösung wurde im Luftbade sehr

*) Linnemann, Ann. d. Chem. CXXIII, 136.

vorsichtig zur Trockne eing
mit seinem Deckel bedeckt,
genden Temperatur ausgeset
theilhaft, den Tiegel in eine gl
möglichst kleine Flamme de
bringen, und von der Seite
allmählich mit der Flamme
endlich den Tiegel ganz um
Tiegel in die entsprechende
digen Schmelzen.

Der Tiegelinhalt kann
einer Bunsen'schen Lampe
Gewicht zu ändern.

Der verwendete Borax
47,10 p.C.

Die Uebereinstimmung
folgenden Belegen:

Ver

Genommen: Borax 1,40
„ kryst. Borsäure 0,35
Erhalten Glührückstand 0,9
0,942 — 0,7453 = 0
also enthalten 0,350 krystall
serfreie, und hieraus berech
43,82 p.C.

Ver

Genommen: Borax 1,60
„ kryst. Borsäure 0,4
Erhalten Glührückstand
1,072 — 0,
also enthalten 0,4 Grm. kry
serfreie, und hieraus berecl
43,85 p.C.

Ver

Genommen: Borax 1,83
„ kryst. Borsäure 0,45
Erhalten Glührückstand
1,226 — 0,
also enthalten 0,450 Grm. k

saurfreie, und hieraus berechnet sich der Wassergehalt zu 43,74 p.C.

Zusammengestellt, ergab Versuch 1 den Wassergehalt zu 43,82 p.C.

Zusammengestellt, ergab Versuch 2 den Wassergehalt zu 43,85 p.C.

Zusammengestellt, ergab Versuch 3 den Wassergehalt zu 43,74 p.C.

Die Theorie verlangt 43,50 p.C.

Es ist nicht räthlich, zu diesen Bestimmungen offene Platinschalen anzuwenden, da man leicht durch Verknistern Verlust erleiden kann.

Ich habe auch die Dichte dieser krystallisirten Borsäure an einer Quantität von 14 Grm. mittelst der gesättigten wässerigen Lösung (deren Dichte = 1,0248 [15° C.]) bestimmt und zu 1,4347 [15° C.] gefunden.

---

2) Anwendung des Borax in der Maassanalyse.

Man kann sich des Borax in der Maasanalyse häufig mit Vortheil zur Titerstellung der Säuren bedienen. Der Borax ist ein Salz, welches im Handel sehr rein vorkommt; in den hier vorkommenden Sorten fand ich nur Spuren anderer Salze, auch lässt sich derselbe nöthigenfalls durch Umkrystallisiren leicht reinigen. Der reine Borax verwittert nicht bei gewöhnlicher Temperatur und kann sehr scharf gewogen werden.

Es ist eines derjenigen Salze, in denen der Wassergehalt, von verschiedenen Chemikern übereinstimmend, mit einer Differenz von höchstens 0,1 p.C. gefunden wurde. Gleiche Uebereinstimmung ergab die Bestimmung des Natrongehaltes, der nur 16,3 p.C. beträgt, was ein günstiger Umstand ist.

Die Anwesenheit der Borsäure beeinflusst den Eintritt der sauren Reaction mittelst der Säuren noch weniger als die Kohlensäure im kohlensauren Natron oder Kalk und man erhält schon mittelst Lakmustinctur ganz übereinstimmende Resultate, da sich der Punkt des Eintritts der rothen

Färbung namentlich in heissen Flüssigkeiten sicher zu erkennen giebt. Man kann aber auch durch Anwendung eines passenden Indicators den Einfluss der Borsäure gänzlich umgehen.

Einen solchen bietet eine frisch bereitete Abkochung von Rothholzspähnen, welche gelb gefärbt ist, von Alkalien purpurn, von Säuren heller gelb bis röthlich gefärbt wird, äusserst empfindlich ist und von Borsäure nicht verändert wird. Man verwendet die von Stücken abgelösten, nicht aber die im Handel vorkommenden präparirten und veränderten Spähne.

Die erhaltenen Resultate liessen mir, was Uebereinstimmung anbelangt, nichts zu wünschen übrig.

(Vergl. dagegen Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, 1. Aufl., Bd. 2. 102. D. Red.)

---

3) Nachweisung kleiner Kupfermengen neben viel Alkalisalzen auf trockenem Wege.

Die azurblaue Färbung, welche das Chlorkupfer einer Flamme ertheilt, und welche eine äusserst empfindliche Reaction für dieses Metall abgiebt, wird durch die Anwesenheit von viel Alkalisalz verdeckt.

Auf folgende Art lässt sich jedoch in einem Gemenge, welches auf 1 Theil Kupfer 3000 Gewichtstheile Kochsalz enthält, das Kupfer leicht, rasch und bequem nachweisen. Das Salzgemenge wird mit ¼ seines Volums Salmiak (sublimirten, reinen) in einer Achatschaale innig gemengt, und die Salzmasse mit Wasser oder besser reiner Salzsäure der Art befeuchtet, dass ein dicker Teig entsteht. Man bringt denselben auf ein Hölzchen, Glasstäbchen oder einen kleinen Knäuel von dünnem Eisendraht und erhitzt im äussersten *Saum* einer Spiritusflamme, die sich hierzu besser eignet als eine Gasflamme. Die azurblaue Färbung tritt sogleich unzweideutig ein. Der Zusatz von Salmiak befördert nicht allein die Bildung von Chlorkupfer, sondern hält durch seine Verdampfung die Temperatur so niedrig, dass die

atronfärbung nicht in dem Grade eintreten kann, um die apferreaction zu verdecken. Ich habe auf diese Art das apfer in der Asche des Blutes, Bieres u. s. w. mit Leich-;keit nachgewiesen.

Bezüglich des Eisendrathes muss ich noch bemerken, ss sich derselbe zur Beobachtung von Flammenfärbungen hr eignet. Er wird hierzu am besten verwendet, indem an denselben am Ende zu einem gerstenkorngrossen läuel zusammenrollt. Ein solches hält eben so gut das ılver der zu prüfenden Substanzen wie auch Tröpfchen ıer Auflösung zurück; das gebrauchte Stück wird abge-hnitten und ein neuer Knäuel angemacht.

Bekanntlich beeinflusst die Anwesenheit des Eisens die ammenfärbungen in keinem Grade, und kann ein 1 Meter ıges Stück Blumendraht zu einigen Dutzend Versuchen ənen,

4) Das Schwefeleisen als Löthrohrreagens.

Das Schwefeleisen befördert in hohem Grade die Bil-ıng von Beschlägen. Schmilzt man nämlich auf Kohle ıe Substanz, welche einen Beschlag zu liefern vermag, t Schwefeleisen zusammen, so erhält man einen viel deut-heren Beschlag und auch in kürzerer Zeit.

Die Erscheinung tritt selbst bei Anwendung solcher offe ein, die für sich oder mit Soda erhitzt kein oder nur ı unsicheres Resultat liefern. Als ich z. B. eine celtische 'onze, deren Zinngehalt 2 p.C. betrug, auf Kohle anhal-ıd erhitzte, um einen Beschlag zu erzeugen, verbrannte viel Kohle, dass die entstandene Asche von dem Be-hlage kaum zu unterscheiden war.

Beim Zusammenschmelzen mit Schwefeleisen jedoch tstand sehr bald ein deutlicher Beschlag.

Nicht jedes käufliche Schwefeleisen ist zu diesem Zwecke wendbar. So wird z. B. hier in Prag von einem Manne ı vorzügliches Schwefeleisen dargestellt (1 Ctr. = 26 fl.), ein dasselbe liefert (in Folge der Mitanwendung von ver-ıntem Eisenblech bei der Darstellung) beim Erhitzen auf ɔhle einen sehr starken Zinnbeschlag.

Ich habe mich anfäng
reinen Schwefelkieses bedi
Uebelstand, beim Erhitzen
er vor dem Gebrauche in
muss. Gegenwärtig wend
Schwefelblüthe bereitetes
welches auch die Bequemli
ohne Mühe ablösen zu kön

Bei dem Gebrauche
Stückchen- oder Pulverform
Volum Schwefeleisen zusa
des Metallbeschlags scheint
des betreffenden Metalls d
ruhen, da bekanntlich vi
schläge liefern als das ents

Ich wende diess Verha
Legirungen und Erze an,
licht oder Pulver anzuwend

---

5) Künstlicher G

Vor geraumer Zeit ka
beiter einer Maschinenfabri
nahmen.

Das Innere des gros
einer Substanz überzogen,
Dicke erreichte.

Die Substanz war gan
zwischen den Fingern zer
wurde von mir für Gyps e
digo blau gefärbt war un
chanisch beigemengten Eis

Nach einigen Tagen
eine ziemliche Festigkeit u
fest, hart und klingend wie

Am Bruche zeigt sich
hervorgehoben durch die b
von Blau, hier und da sitz

Beim Erhitzen beim Luftzutritt brennt sie sich röthlich weiss — im Glasröhrchen erhitzt liefert sie neben Wasser eine kleine Menge von Indigblau.

Der Glühverlust wurde von mir zu 21,36 p.C. bestimmt; der natürliche Gyps enthält 20,94 p.C. Krystallwasser.

Der so starke Ansatz von Gyps rührt von einer Eisenvitriolküpe, aus welcher sich bei jedesmaliger Zurichtung neben einem lockeren leicht zu entfernenden Bodensatz von Eisenoxydhydrat und Kalk, auch eine fest anhaftende zusammenhängende Gypsrinde absetzte.

---

6) Die Einwirkung des Kupfers auf Stangenschwefel auf nassem Wege.

Bei Gelegenheit einer Versuchsreihe über die Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Stoffe bei Gegenwart von Kupfer, habe ich folgende Beobachtung gemacht. Wenn man feinzertheiltes Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure von etwa 25 p.C. Hydrat erhitzt, so überzieht sich der zugesetzte Stangenschwefel, sobald die Flüssigkeit zu kochen beginnt und die Kupfertheilchen in die Höhe gerissen werden mit einer dunklen Rinde von Schwefelkupfer. Diese ist zuweilen braun, gewöhnlich jedoch prachtvoll indigfarben, meist desto schöner, je länger die Einwirkung stattfand.

Kocht man indess zu lange, so steigt der Siedepunkt bis zum Schmelzpunkte des Schwefels und der Schwefelkuchen wird mit einer stärkeren jedoch minder schönen Rinde überzogen.

Statt der verdünnten Schwefelsäure kann man auch, jedoch mit minder günstigem Erfolge, Wasser und Salzlösungen anwenden.

Nimmt man statt des feinzertheilten Metalls, galvanisch gefälltes oder überhaupt solches, welches beim Kochen durch Aneinanderreiben leicht Kupferpartikelchen ablöst, so ist der Erfolg derselbe, nur bedarf er einer längeren Zeit.

Ganz dichtes Kupfer, z. B. Stückchen von Münzen, wirkt jedoch auch beim Kochen nur unbedeutend ein —

nur an den Stellen, wo das Metall den Stangenschwefel berührt, zeigen sich kleine Flecken; kann der Schwefel jedoch schmelzen, so überzieht er sich dort, wo er auf dem blanken Metall aufruht, mit einer blauen Rinde.

Man erreicht denselben Zweck auch in der Kälte, freilich erst in einigen Tagen, wenn man die Oberfläche des Stangenschwefels, den man in Wasser oder besser verdünnte Schwefelsäure taucht, mit feinzertheiltem Kupfer dadurch in Berührung bringt, dass man das Gefäss von Zeit zu Zeit schüttelt, die so erhaltene Rinde zeichnet sich durch eine besonders schön indigblaue Farbe aus.

Lässt man den Stangenschwefel auf compactem Kupfer liegen, so überzieht sich bloss die Stelle, wo der Schwefel auf dem Metall aufruht, mit blauen Flecken. Stangenschwefel kann mit Kupfersalzen gekocht werden, ohne sich zu verändern, es muss zum Eintritte dieser Erscheinung metallisches Kupfer zugegen sein, wodurch sich auch der günstige Einfluss der Schwefelsäure, die das Metall blank erhält erklärt. Ob die an dem Schwefel so fest haftende Rinde Einfach- oder Halb-Schwefelkupfer, oder ein Gemenge beider ist, konnte ich durch den Versuch nicht entscheiden, ich halte jedoch die schöne blaue für Einfach-Schwefelkupfer. Kleine Figuren aus Gyps u. dergl. auf eine entsprechende Art mit einer solchen schönen blauen Rinde überzogen, nehmen sich sehr nett aus.

Das zu diesen Versuchen nothwendige feinzertheilte Kupfer stelle ich so dar. Einer ammoniakalischen Kupferoxydauflösung wird eine genügende Menge Traubenzuckerauflösung und hierauf so viel Kalilauge zugesetzt, dass eine starke bleibende Fällung erfolgt. Das Ganze wird erhitzt und 10—15 Minuten im Kochen erhalten. Das so reducirte sehr fein zertheilte Metall wird durch Decantation mit heissem Wasser, hierauf im Filter wohl ausgesüsst und rasch an einem heissen Orte getrocknet.

Einmal trocken oxydirt es sich nur unbedeutend, ich hatte es Monate lang auf dem Filter im Laboratorium liegen ohne dass es sich verändert hätte; beim Reiben mit dem Fingernagel nimmt es den herrlichsten Kupferglanz an. Wurde bei der Darstellung nicht hinreichend lange erhitzt

so ist noch etwas Kupferoxydul beigemengt, welches man, wo es darauf ankommt, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht beseitigen kann.

Ich hatte diese Darstellung des metallischen Kupfers ursprünglich für die quantitative Bestimmung dieses Metalls ins Auge gefasst, musste jedoch hiervon hauptsächlich deshalb abstehen, weil das so reducirte Metall theilweise durch die dichtesten Filter geht. — Dass das so erhaltene Product wirklich das Metall sei, davon habe ich mich durch Kochen mit Salzsäure und durch andere Versuche überzeugt.

---

7) Krystallisirtes Glas.

Durch besondere Gefälligkeit gelangte ich vor einiger Zeit in den Besitz mehrerer Stücke krystallisirten gefärbten Glases. Sie wurden in einer Glasfabrik, in welcher gefärbte Glassätze erzeugt werden, und zwar in dem Aschenfalle unter der Asche aufgelesen. Sämmtliche Proben, ich erhielt solche von violetter, grüner, blauer, rother, gelber Farbe, bildeten Cylinder von etwa 1 Zoll Dicke und bis 4 Zoll Länge.

Das Glas war theils durchaus krystallisirt, theils wechselte es mit amorpher Glasmasse. Der krystallinische Theil besteht aus etwa erbsengrossen Kugeln, die aus äusserst feinen vom Centrum ausgehenden Strahlen gebildet werden, und in einander greifen.

Bezüglich der Farbe ist das krystallisirte Glas meist weiss nur mit einem Stich ins Grünliche oder Röthliche, während die ansitzende amorphe Glasmasse eine sehr starke und schöne Färbung zeigt. Stellenweise finden sich in dem amorphen Antheile radiale vollkommen runde Kugeln des krystallisirten Antheiles.

Das sehr allmähliche Erkalten der in den sehr heissen Aschenfall gefallenen Glasstücke musste die Krystallisation ausserordentlich begünstigen und zugleich dort, wo der Glassatz keine günstige Zusammensetzung hatte, eine Trennung in den schwer schmelzbaren krystallisirten und den leichtflüssigen amorphen Antheil ungemein erleichtern.



gemacht, dass sich Stückchen we
die Schwefelsäure eines lange i
Exsiccators zufällig gelangten, n
sehr bald schön grün färbten. Die
auch von anderer Seite gemacht
mich veranlasste, in dieser Beziel
zustellen.

Der Versuch gelingt am Sch
spähne weichen Holzes mit nur s
säure innig mengt, dass dieselben
den. Die hierzu dienliche Schwe
mehrtägiges Stehen an einem feuc
dünnt.

Die so präparirten Sägespähn
gen Minuten eine deutliche grüne F
in einigen Stunden ihr Maximum
Spähne prachtvoll moosgrün gefär

Die Färbung bleibt mehrere
nimmt sie ab und die Sägespähne

Bringt man die schön grün
Wasser oder in eine alkalische Lö
Färbung sogleich.

Es gelang mir nicht, die Ursa
zu ermitteln, ebensowenig wie die

LXVII.

ensetzung der Polirschiefer und der Kieselguhr aus Böhmen.

Von

Dr. Robert Hoffmann in Prag.

A. Polirschiefer.

terzog die in mehrfacher Beziehung so interes-
rschiefer, welche in Böhmen an einigen Stellen
ı, einer chemischen Analyse und zwar wurden
en Schiefer untersucht:

iiefer von Kutschlin unweit Bilin, welcher auf dem
: eine Süsswasserablagerung von sehr beschränk-
ge bildet.

iiefer von Meistersdorf. Dieser Schiefer wurde erst
esten Zeit in der Nähe des genannten Ortes ge-
r unterscheidet sich von dem Biliner Schiefer
: Härte und graue Farbe und hat nur ein sehr
s blättriges Gefüge.

nalyse dieser Schiefer ergab die folgenden Re-

hielten 100 Gewichtstheile des Polirschiefers von:

	Bilin:		Meistersdorf:
	Obere Schicht.	Untere Schicht. (Saugschiefer).	
niak	0,03	0,01	0,34
	0,02	0,30	0,24
ı	0,30	Spur	Spur
sia	—	0,43	0,36
de	0,41	0,44	0,64
xyd, Thonerde	6,81	5,40	5,60
felsäure	0,12	Spur	0,54
ıorsäure	0,24	Spur	Spur
	—	—	—
säure	74,20	80,30	72,60
ische Stoffe	4,20	1,30	13,20
r	13,30	10,90	7,00
	99,63	99,48	100,52



Der angeführte Pol
eigentliche Polirschiefer u
Der Schiefer der unteren l
bezeichnet bildet die Ur
schiefers, ist viel härter
verwenden. Der Polirscl
Gewicht von 1,862. Ei
Zerspringen in Blätter
Wassers = 131 p.C.

Der Saugschiefer
Keiner der Schiefer ritz

Brom und Jod wur
lich das Ammoniak anl
dass dasselbe aus dem
gewonnenen berechnet i

B.

In der ganzen Umg
bad findet sich bekan
Kieselsubstanz den Nan

Die Kieselguhr, we
wurde, bildete ein gelbl

100 Gewichtstheile

Alkalien
Magnesia
Kalkerde
Eisenoxy
Phosphor
Kieselsäu
Organisc
Wasser (

Gesammtst

*) Die Umgebung von
Reuss. Prag 1840.

LXVIII.
Analysen von Koprolithen aus Böhmen.

Von
Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Koprolithen finden sich in Böhmen nur in zwei For-
ationen und zwar leider immer nur sehr vereinzelt. Diese
ɔrmationen sind: das Rothliegende und die Kreidefor-
ation.

Die Koprolithen aus dem Rothliegenden des nordöst-
hen Böhmens finden sich sporadisch in den Brandschie-
n dieser Formation eingesprengt.

Unweit Rakonitz, ebenfalls im Rothliegenden, findet
an aber die Koprolithen auf den Feldern einzeln in der
kerkrume zerstreut. Sie finden sich immer einzeln im
nern eines braunen eisenhaltigen Gesteines von eiförmiger
estalt und etwa der Grösse eines Taubeneies eingeschlossen.

In der Kreideformation kommen die Koprolithen bei
ɔstitz vor.

Es wurden der Analyse unterzogen:

Koprolithen von Starkenbach im nordöstlichen Roth-
genden.

Koprolithen aus Hsedl im Rothliegenden von Rakonitz
t Umhüllungsgestein.

Koprolithen von Kostitz in der Kreideformation.

Brandschiefer, in denen die Koprolithen von Starken-
ch sich finden.

100 Gewichtstheile der Koprolithen aus:

thielten:	Starkenbach.	Hsedl.	Kostitz.
Kali	0,98	0,31	0,49
Natron	0,36		
Magnesia	1,04	2,09	6,41
Kalkerde	31,85	4,48	34,66
Eisenoxyd	15,41	57,21	1,00
Kieselsäure (löslich)	0,48	—	0,03
Phosphorsäure	16,35	4,79	18,50
Schwefelsäure	Spur	—	4,48
Kohlensäure	8,32	8,00	6,98
Clor	Spur	Spur	0,08
Fluor	Spur	—	—
Unlöslichen Rückstand	6,02	11,75	14,60
Organische Stoffe	18,70	8,87	11,01
Wasser	—	2,50	1,76
Gesammtstickstoff	0,05	Spur	Spur
	99,56	100,00	100,00

100 Gewichtstheile der Schiefer aus Starke
hielten:

Chlornatrium	Spur
Natron	0,76
Kali	0,01
Magnesia	2,70
Kalkerde	22,88
Thonerde	8,47
Eisenoxyd	1,48
Kohlensäure	13,86
Schwefelsäure	0,93
Phosphorsäure	0,89
Rückstand	47,68
	99,66

Von Stickstoff waren nur Spuren vorhanden

LXIX.
Notizen.

1) Ueber die Einwirkung des Ammoniaks Chlorüre.

Von P. P. Dehérain.

(Compt. rend. t. LV, p. 807. Fortsetzung von Bd. LX dieses Journals.)

1) *Kupferchlorür* (chlorokupfrige Säure) *). I
chlorür lässt sich mit Ammoniak auf trocknem
Wege verbinden. Trocknes Ammoniakgas gie
serfreiem Kupferchlorür 3 Verbindungen je nac
peratur, bei welcher die Einwirkung stattfindet.
chem Erhitzen entsteht eine schwarze pulverf
bindung, $2.Cu_2Cl, NH_3$. Dieselbe ist nicht kr
an der Luft veränderlich und giebt in Salzsäure
schönes in Prismen krystallisirendes Salz, das
und wasserhaltig erhalten werden kann:

$$2.Cu_2Cl, NH_3 + HCl = 2.Cu_2Cl, NH_4Cl$$

*) Vergl. die von Ritthausen dargestellten V
(dies. Journ. LIX, 369).

In der Kälte erhält man die Verbindung Cu_2Cl, NH_3,
› mit Salzsäure eine in schönen weissen Nadeln krystalli-
ende Verbindung Cu_2Cl, NH_4Cl giebt, welche an der Luft
'änderlich ist und nur in ihrer Mutterlauge aufbewahrt
·den kann.

Bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Kupfer-
›rür entsteht eine an Ammoniak noch reichere Verbin-
g, welche aber kaum in reinem Zustande zu erhalten
weil sie sehr leicht Ammoniak verliert. Salzsäure zer-
t diese Verbindung, dagegen erhielt Arnould, ein
üler des Verf., durch directe Vereinigung der zwei
orüre ein in sehr schönen braunen Nadeln krystallisiren-
z $Cu_2Cl, 2.NH_4Cl, HO$, wonach zu schliessen ist, dass
se dritte Verbindung die Formel $Cu_2Cl, 2.NH_3$ hat.

Auch auf nassem Wege kann man diese Verbindungen
Ammoniaks mit Kupferchlorür darstellen. Wenn man
Salzsäure gelöstes Chlorür mit einem sehr geringen
berschuss an Ammoniak kocht, indem man durch hinein-
egtes Kupfer eine Oxydation verhindert, so entstehen in
sehr schwach blauen Flüssigkeit weisse Krystalle. Da
n diese Verbindung auf solche Weise viel leichter rein
alten kann als auf trocknem Wege, so hat sie der Verf.
besonderer Sorgfalt analysirt, um zu sehen, ob das Am-
niak als solches eintritt, oder ob ein Theil des Wasser-
fs durch Kupfer ersetzt wird. Es wurde anfangs durch
·brennen der Verbindung mit Kupferoxyd viel zu wenig
kstoff erhalten, neue Analysen zeigten aber, dass diese
·bindung unzweifelhaft nach der Formel $Cu_2Cl, NH_3, 2.HO$
ammengesetzt ist. Sie giebt mit Salzsäure das Salz
Cl, NH_4Cl, welches in Nadeln krystallisirt. Hätte die
·bindung dagegen die Zusammensetzung Cu_2Cl, NH_2, so
sste sie mit Salzsäure ein blaues Salz nach folgender
ction geben: $Cu_2Cl, NH_2 + 2.HCl = Cu_2Cl_2, NH_4Cl$.

Kocht man Chlorammonium mit Kupferoxyd und über-
üssigem metallischen Kupfer, so entwickelt sich Ammo-
k, Kupferoxydul wird niedergeschlagen und man erhält
e andere Verbindung in weissen sehr glänzenden Blätt-
n, $2.Cu_2Cl, NH_3, 2.HO$, die mit Salzsäure das prismatisch
'stallisirende Salz $2.Cu_2Cl, NH_4Cl$ giebt. Diese Verbin-

dung ist aber schwierig rein zu erhalten, sie gemengt mit einer anderen, welche in violett chen krystallisirt, Kupferchlorür und Chlorid ent die Formel hat: $Cu_3Cl_2, NH_3, 2.HO$ oder $\left.\begin{matrix}Cu_2Cl\\CuCl\end{matrix}\right\} N$

Mit Salzsäure giebt dieselbe in der That ein Gem einem prismatischen Salz $2.Cu_2Cl, NH_4Cl$ und Würfeln oder Oktaëdern krystallisirenden von de $2.CuCl, NH_4Cl$.

$$2\left(\left.\begin{matrix}Cu_2Cl\\CuCl\end{matrix}\right\} NH_3\right) + 2.HCl = 2.Cu_2Cl, NH_4Cl + 2.Cu$$

2) Wirkung des atmosphärischen *Sauerstoffs* a niakalisches *Kupferchlorür.* Eine sehr concentrirt des ammoniakalischen Chlorürs mit Sauerstoff giebt blaue sehr veränderliche nadelförmige Kry der Formel $Cu_3Cl_2O, 2.NH_3, 3.HO$ oder $\left.\begin{matrix}CuCl\\CuCl\\CuO\end{matrix}\right\} 2.N$

$$2(Cu_2Cl, NH_3) + 2O = Cu_3Cl_2O, 2.NH_3 + Cu$$

Das Kupferoxyd bleibt in dem überschüssiger niak gelöst.

3) *Kupferchlorid* (Chlorokupfersäure). Diese Sä mit trocknem Ammoniak 4 Verbindungen. Die a reichsten sind sehr unbeständig und entstehen n man im Augenblick der Einwirkung des Ammon Chlorid abkühlt. Diese 4 Verbindungen sind folg

$2.CuCl, NH_3$; $CuCl, NH_3$; $CuCl, 2.NH_3$; $CuCl,$

Nur die beiden ersten geben direct mit Salz Verbindungen $2.CuCl, NH_4Cl$ und $CuCl, NH_4Cl$; di beiden geben aber nur dann Salze, wenn man die direct auf einander wirken lässt; man erhält alsd

$CuCl, 2.NH_4Cl$ und $CuCl, 3.NH_4Cl$.

Das erste dieser Salze krystallisirt mit 3 Aeq in dunkelblauen durchsichtigen Oktaëdern, mit 4 in undurchsichtigen hellblauen Rhombendodekaëd

4) Durch diese Untersuchungen ist also ein von Kane beobachteten Thatsachen bestätigt, a geht aber daraus hervor, dass die Chlorüre des keine so ausgeprägten sauren Eigenschaften haben

a. a. O. beschriebenen Chlorüre des Zinks, Antimons, Zinns und Wismuths, und dass es nicht zulässig erscheint, diese Verbindungen als Chlorüre von kupferhaltigen ammoniakalischen Basen zu betrachten, da alle Versuche, ähnliche Verbindungen mit Sulfaten oder Nitraten zu erhalten negative Resultate lieferten.

---

2) Bildung des Oxamids.

Die bisher nur als Abkömmling des Ammoniaks bekannte Entstehungsweise des Oxamids hat A. Field (Journ. of the Chem. Soc. [2.] I, 95) auch auf anderen ungewöhnlichen Wegen beobachtet.

Wenn Cyanwasserstoffsäure und Wasserstoffsuperoxyd mehrere Tage mit einander in Berührung sind, so scheidet sich krystallinisches Oxamid aus. Die Reaction lässt sich so erklären:

$$2.C_2NH + 2.HO_2 = C_4O_4N_2H_4.$$

Die Identität mit Oxamid wurde durch Kochen mit Kalilauge (wobei Ammoniak und Oxalsäure entstanden) durch Erhitzen mit Schwefelsäure (Bildung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in gleichem Volum) und durch Zersetzung mit Salzsäure (Entstehung von Oxalsäure und Salmiak) festgestellt. Endlich sublimirte das Oxamid unter den bekannten Erscheinungen.

Der Verf. stellte nachmals das Oxamid dar durch Erhitzen eines Gemisches von Braunstein und Cyankalium mit ein wenig Schwefelsäure:

$$2.KCy + 2\ddot{Mn} + 4.\dot{H}\dddot{S} + 2.\dot{K}\dddot{S} + 2.\dot{Mn}\dddot{S} + C_4O_4N_2H_4.$$

Aehnlich ist die Einwirkung der Salpetersäure auf Blutlaugensalz, welche nach Playfair ebenfalls Oxamid liefert.

Andere dem Oxamid entsprechende Amide konnte der Verf. auf keine Weise gewinnen.

---

3) Ueber wolframhaltiges Eisen.

Durch Zusatz von etwas weniger als 2 p.C. gepulverten Wolframminerals erlangten nach le Guen (Compt. rend.

LVI, 593) die Mischungen von altem und neuem G
eine ungleich grössere Widerstandsfähigkeit, als ihn
eigen ist. Das deutsche Wolframmineral kann pu
wendet werden, das französische aber wegen seine
fel- und Arsengehalts nicht ungeröstet.

Der Verf. schmolz neues englisches (Yféra-Ant
eisen und halbirtes Roheisen zu gleichen Theilen
hielt bei Zusatz von nahe 2 p.C. Wolfram, ein
welches 44,4 Kilogrm. Belastung auf den Quadratce
mehr trug als das Gemenge der beiden Eisenso
sich; und als er $\frac{1}{3}$ englisches Eisen mit $\frac{2}{3}$ alten
und eben so viel deutschem Wolfram schmolz, war d
kraft um 67,5 Kilogrm. vermehrt.

In zweiten Schmelzungen verlieren die wolfram
Gusseisen nur sehr wenig oder nichts an ihrer ges
Tragkraft, selbst wenn die Schmelzung statt in Ti
dem Wilkinson'schen Ofen geschieht.

Auch die Prüfung der Krümmungspfeile lehrt,
Wolframschmelzen elastischer und widerstandsfähig

---

4) Entfernung des Phosphors aus Gusseise

Durch zahlreiche Versuche hat sich H. Caro
zeugt, dass das Gusseisen im Beginn seiner Sch
eine grosse Neigung zur Aufnahme von Phosphor
dass es diesen entnimmt, wo es ihn nur bekomm
(Compt. rend. LVII, 167). Wenn man z. B. Eisen i
mit Kohle und Kalkphosphat ausgekleideten Tie
völlig phosphorfreiem Erz reducirt, so enthält der
bis gegen 1 p.C. Phosphor, namentlich wenn die Sc
kieselerdereich sind.

Da man nun auf keine Weise dem Eisen seine
phorgehalt scheint entziehen zu können, und ein Ge
0,7 p.C. Phosphor schon das Eisen brüchig macht,
daraus, dass man seine Aufmerksamkeit besonders
Kohlen zu richten hat, wenn man ein ganz phosp
Erz verschmilzt. Die Holzkohlen betrachtet man
Regel als sehr unschuldig, sie sind es aber nicht s

wenn man z. B. die Asche der Eichenkohlen von Roque les Arts und die der Buchenkohle des Somme und Nièvre Departements vergleicht, so giebt erstere höchstens 0,12 p.C., letztere schon 1,0 p.C. Phosphor ans Eisen ab.

Es ist eine allgemeine Annahme, dass ein Gemenge von schwefelhaltigem und phosphorhaltigem Eisen weder kalt- noch rothbrüchig sei, und dass bei deren Verschmelzung Phosphor und Schwefel sich gegenseitig neutralisirten, indem sie entweder gasig oder mit den Schlacken sich entfernten. Aber die Versuche, welche der Verf. über diesen Gegenstand anstellte, beweisen den Ungrund jener Annahme (Compt. rend. LVI, 1017).

Es wurde Gusseisen mit 1,04 p.C. Schwefelgehalt und solches mit 0,85 p.C. Phosphorgehalt zu gleichen Gewichten zusammengeschmolzen und das Product enthielt 0,51 p.C. Schwefel und 0,42 p.C. Phosphor, also denselben Gehalt an beiden Metalloiden, auf die doppelte Metallmenge vertheilt.

Nach der Raffinirung dieses Gusstücks mit Eisenoxyd enthielt dasselbe immer noch 0,49 p.C. Schwefel und 0,40 p.C. Phosphor, und nachdem dasselbe mit 6 p.C. Manganmetall geschmolzen war, hatte sich der Schwefel zwar auf 0,15 p.C. vermindert, aber der Phosphorgehalt betrug noch 0,39 p.C.

Man bekommt also in der Industrie durch Zusammenschmelzung aus sehr rothbrüchigem und sehr kaltbrüchigem Eisen brauchbare Producte, die jene beiden Fehler nur in geringerem Maasse besitzen, aber durchaus nicht frei von Phosphor und Schwefel sind.

---

5) Umwandlung des Gusseisens in Gusstahl durch überhitzten Wasserdampf.

Diese Umwandlung, welche schon früher Bessemer und Andere auf dieselbe Art bewerkstelligt haben, glaubt Galy-Casalat zufolge der Daten seiner Patente für sich in Anspruch nehmen zu dürfen (Compt. rend. LV, 353).

Viele Versuche in den Hütten von Ruell haben bewiesen, dass man den billigsten homogensten und reinsten



6) Magnetisches Eise

Die Thatsache, dass reines Eisenox
tisch ist, hat bekanntlich schon Del
glanz des Vesuvs und den fasrigen H
Pelouze beabachtete sie an dem pu
wenn es durch Rösten völlig in Oxy
und Malaguti ebenfalls in letzterem
mehreren anderen Fällen (Compt. rend
mannigfacher Versuche ist es aber
lungen, die Ursache zu erforschen, wa
gewissen Bedingungen magnetisch erh
deren nicht. Auf Grund seiner Beobac
die Vermuthung, dass jene Eigenscha
Beziehung zur Stählung zu stehen sche
das in Verbindung mit Kohlenstoff ode
Eisen magnetisches Oxyd liefert.

Die Bedingungen, unter denen üb
Eisenoxyd willkührlich darstellbar ist,
folgende:

1) Wenn ein Eisenoxydulsalz d
einer organischen Säure hinlänglich e
Säure bei Zutritt der Luft zu verjage

Kali geschmolzen sind, aber sie verlieren ihren Magnetismus für immer, wenn man sie lange Zeit einer sehr hohen Temperatur aussetzt oder sie in einer Säure auflöst. Bekanntlich findet diess nicht statt beim gewöhnlichen magnetischen Eisenoxyd (Eisenoxyduloxyd?), welches aus Lösungen in Säuren wieder magnetisch ausgefällt und auch durch längeres Glühen nicht unmagnetisch gemacht werden kann. [Diess ist auch erklärlich, weil es dann noch Eisenoxyduloxyd ist. D. Red.]

Unmagnetisches Eisenoxyd erhält man, wenn ein Eisenoxydsalz durch Alkali gefällt und geglüht wird, und wenn das mit einer Mineralsäure verbundene Eisenoxydul sich höher oxydirt und ausscheidet. So ist z. B. der durch Oxydation des Eisenvitriols oder Chlorürs entstehende Ocherabsatz durchaus unmagnetisch.

Da der Magneteisenstein, wenn er durch Glühen in Eisenoxyd übergeht, seinen Magnetismus nicht verliert, so könnte man glauben, dass die in obigen Fällen erhaltenen magnetischen Eisenoxyde, anfangs durch partielle Reduction vermittelst der organischen Säure oder des Ammoniaks in Oxyduloxyd übergegangen seien und bei nachheriger völliger Oxydation den Magnetismus beibehalten hätten. Aber der Verf. findet diess für den Rost und das nur so wenig Ammoniak haltende Eisenoxyd durchaus unwahrscheinlich.

Eine Erklärung der Erscheinung kann also zur Zeit noch nicht versucht werden.

Die Einwendung Luca's, dass die magnetischen Producte noch einen Rückhalt an Eisenoxydul besässen, weist der Verf. zurück (Compt. rend. LV, 34), da weder rothes Blutlaugensalz, noch übermangansaures Kali die Anwesenheit irgend einer Spur Eisenoxyduls verrathen. Damit aber die Thatsache, dass es magnetisches amorphes Eisenoxyd gebe, ausser allen Zweifel gesetzt werde, hat der Verf. eine Anzahl Proben desselben mit den Salzen aus denen sie dargestellt wurden, der Academie überreicht, welche die Prüfung derselben veranlassen wird (Compt. rend. LV, 714). Die Präparate sind Glühproducte: a) des oxalsauren Eisenoxyduls, b) des basisch-essigsauren Eisenoxyds, c) des kohlensauren Eisenoxyduls, d) des Eisenoxydhydrats und

e) gemeiner Rost. Das Gl
Porcellanschalen mit klein
Anwesenheit von Eisenox
mit dem 15—20fachen
schmolzen.

Das Präparat b wurde
Eisenoxyduls in flachen
mit Wasser und Erhitzen
gelinder Temperatur gewo
geglüht, so hinterblieb un

Das Präparat c stam
welches durch Natronbi
und ausgewaschen worde

Das Präparat d ist
lösung mittelst Ammoniak
einem grossen Filter bere
gehalten wurde. Schliess
giger Pulverisirung mit h

Das sicherste Mittel,
bereiten, ist die Behand
chlorsaurem Kali.

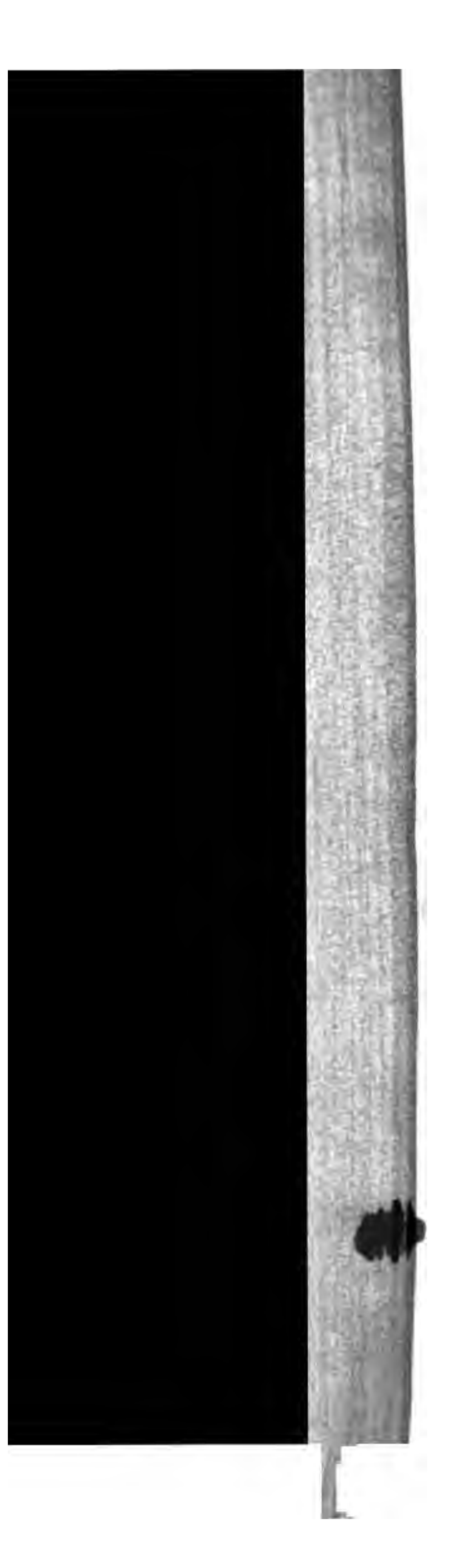
7) Vorkom

Die Neue Frankfurter
dass Prof. Böttger in der
23. Jan. d. J. seine neueste
über das Vorkommen de
mitgetheilt hat. Einige
das spärliche Vorkomme
Schwefelkiese beschränkt
jüngsten Publicationen, d
salinischen Mineralwässer
von Nauheim, Dürrenberg
von Stassfurt, ferner in
Lepidolithe auf Lithion
Dr. Struve in Dresden
komme. Seinen neuesten

ber den Anschein, als gehöre das Thallium zu den in der [atur am meisten verbreiteten Metallen, da er das Vorommen desselben zur Zeit, wenn auch nur in ganz winzier Menge dennoch zweifellos in der Runkelrübe, im Trauensaft (Weinhefe), in der Cichorienwurzel, im Tabak, im uchenholz, respective deren Asche, spectralanalytisch conatirt habe. Auch im Kelp, dessen Kalisalz zur Zerlegung on Chilisalpeter gedient, habe er Thallium ganz unzweieutig nachgewiesen. Aus dieser letzteren Beobachtung ehe hervor, dass das Thallium also auch, ähnlich dem rom und Jod, ein Bestandtheil des Meerwassers sei. Der edner hob die Thatsache hervor, dass das Thallium im rganischen Reiche stets in Begleitung von Kaliumverbinungen aufzutreten pflege, dass wenn man daher eine hinichende Quantität (circa 4 Pfund) solcher Kaliumverbinungen mit einer Auflösung von Platinchlorid fälle und den abei entstehenden blasscitronengelben Niederschlag so oft iit geringen Quantitäten Wassers auskoche, bis die Kaliumnien im Spectralapparate kaum mehr sichtbar seien, man chliesslich auf das Hervortreten der so ausserordentlich harakteristischen smaragdgrünen Thalliumlinie rechnen önne. Was die Ansicht anbelangt, dass das Thallium unreitig in die Gruppe der Alkalimetalle zu stellen sei, so ewinnt dieselbe, ausser anderen bekannten Thatsachen, urch die neueste Beobachtung des Vortragenden noch n Wahrscheinlichkeit, dass demselben gelungen, einen em Kalium-Eisenalaun an Krystallform, Farbe und Wasserehalt ganz gleichen Thallium-Eisenalaun in zollgrossen rystallen darzustellen.

) Nachträgliche Bemerkung zu der Abhandlung von r. Fr. Crusius: Ueber die Erschöpfung des Bodens durch Cultur.

Die Bd. LXXXIX, p. 403 dieses Journals veröffentchte Abhandlung von Dr. Fr. Crusius, dem Sohne, ist ıch einem hinterlassenen, durch die Handschrift des Autors



documentirten Manuscripte
tem Vertrauen zur Richtig
gaben für völlig ausgearb
angesehen worden.

Die Herren Dr. John
sitz einer 1843 in engeren
von Dr. W. Crusius, d
Annalen des landwirthschaf
tischen Vereins nachgewie
der beiden hier erwähnten
Angaben auf Widersprüch
nachträglich durch einen D

Berich

Verfasser der Abhandlung
Journ. Bd. XC, p. 331, ist ni
Dr. Lindenmeyer, sondern

In der Abhandlung von
Chromsäure auf Ferrocyankali
ist statt Ferrocyankalium

REGISTER

R DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1863.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXXXVIII—XC.



A

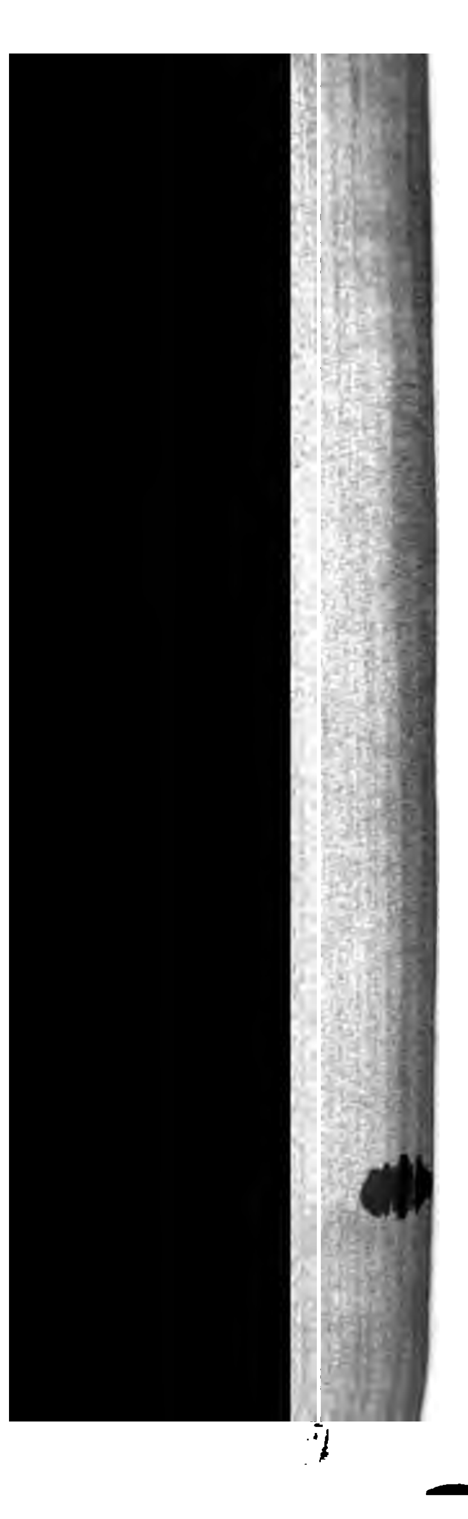
Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....



D.

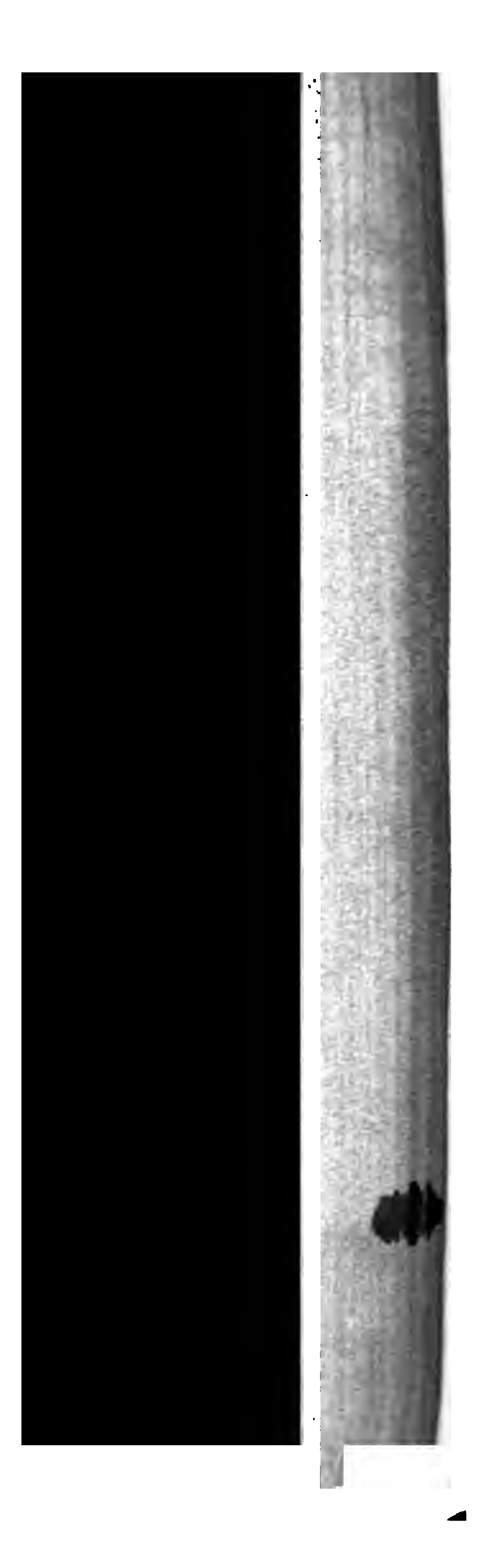
F.

G.



L.

M.



O.



S.

U.

V.

X.

Z.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.





